

# 廃糖蜜に含まれるカリウム回収技術の開発

安藤浩毅\*, 大谷武人\*, 古川郁子\*\*, 神園純子\*, 向吉郁朗\*

## Separation Technology of Potassium from Molasses

Hiroki ANDO, Taketo OTANI, Ikuko FURUKAWA, Junko KAMIZONO and Ikuro MUKOYOSHI

サトウキビ製糖工場より排出される廃糖蜜について、付加価値の高い新たな利用を図るため、国内の8工場より排出される廃糖蜜について成分組成および物性を調べ、また、廃糖蜜の操作性(粘性)の改善および廃糖蜜に含まれるカリウムの分離、回収方法について検討した。その結果、廃糖蜜を加熱しながら水を添加することで容易に粘性は下がること、また硫酸および酢酸カルシウムを添加する簡単な方法で、カリウムをシングナイト様物質(カリウム・カルシウム塩)として分離する方法を見いだした。

**Keyword** : 廃糖蜜, 成分組成, カリウム回収, シングナイト

### 1. 緒言

鹿児島県では、サトウキビから砂糖の原料となる粗糖を生産している製糖会社が6社あり、7工場で粗糖生産が行われている。平成25/26製糖期の粗糖生産量は約6.1万トン、副産物として発生する廃糖蜜は約1.7万トンであり、現在、廃糖蜜は発酵原料や配合飼料等として利用されている<sup>1)</sup>。しかし、廃糖蜜の取引価格は輸送コスト程度であり、付加価値の高い新たな利用が求められている。

そのような中、近年、バイオマスから化学品原料を製造する技術が開発され<sup>2) 3)</sup>、図1に示されるようなバガスや廃糖蜜を原料とした燃料油や化学品原料を製造する、製糖工場をベースとした新たな製糖プロセス(製糖工場のバイオリアファイナリー)が提案され<sup>4)</sup>、廃糖蜜の新たな利用が期待されている。

本プロセスは、粗糖(砂糖原料)を生産しながら燃料油や化成品原料を同時に生産できる特徴を有し、バガスや廃糖蜜は、一旦水熱処理で燃料油原料となる含酸素化合物に変換され、さらに触媒を用いて燃料油原料や、ベンゼン/トルエン/キシレン(BTX)などに変換される。しかし、廃糖蜜に関しては、カリウムイオンを6~7%含むため、触媒による改質反応の際の触媒被毒が懸念されている。また、水飴のような高粘性のため、廃糖蜜を高濃度で利用するには、操作性が課題となっている。

そこで本研究では、まず国内で排出される廃糖蜜について、その成分組成および廃糖蜜の粘性に関与する成分等を調べ、現場に即した効率的かつ効果的なカリウムの分離、回収方法を検討したので報告する。

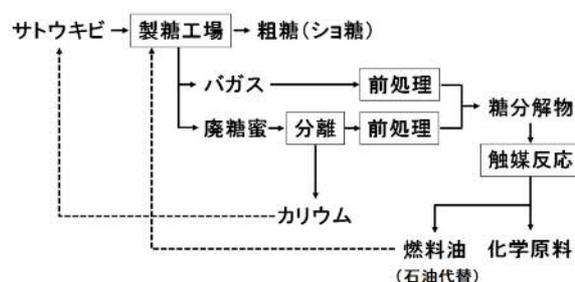


図1 製糖工場のバイオリアファイナリー<sup>4)</sup>

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料

平成25/26製糖期もしくは平成26/27製糖期における鹿児島県の6工場および沖縄県の2工場の計8工場から排出される廃糖蜜について、製造中(品質が安定した状態)の新鮮な廃糖蜜をサンプリングし、各種成分分析、粘度測定、カリウム回収実験に供した。

#### 2.2 希釈糖蜜の調整

8工場の中から1工場の廃糖蜜を使用し、水/廃糖蜜比が0.5(固形分:水分=1:1)になるように純水を添加し、希釈により発生し自然沈降する析出物を遠心分離(10,000rpm×5min, 4℃)で除去し、廃糖蜜に懸濁した固形物を除いた水分約50wt%の糖蜜(希釈糖蜜と呼ぶ)を調整した。

#### 2.3 分析

##### 2.3.1 廃糖蜜の成分分析

水分は乾燥法(105℃, 24時間)およびカールフィッシャー法(KF法)で調べ、KF法は京都電子工業(株)製のMKA-610-STを用いた。全有機炭素(TOC)は、アナリティクイエナジャパン製のmulti N/C 3100, HT-1300, PIC Solids Moduleを用いて固体法で測定した。全窒素(TN)は、アナリティクイエナジャパン製のmulti N/C 3100を用いて燃焼法で

\*食品・化学部

\*\*元 食品・化学部

測定した。陽イオン、陰イオンおよび糖は、既報<sup>5)</sup>に基づき、イオンクロマトグラフおよび糖類分析システムを用いて測定した。灰分は、600℃で2～3時間灰化した後に測定した。

また、希釈糖蜜を調整する際に生じる浮遊物(無機成分)は、遠心分離により回収し、着色成分がなくなるまで純水による洗浄を繰り返し、凍結乾燥により粉末化したものを(株)リガク製のX線回折装置(Ultima-IV)を用いて同定した。

### 2. 3. 2 粘度測定

廃糖蜜の粘性を左右する要因について、水分(加水)、加熱、また加水後に固液分離で得られるガム状成分および無機成分について、(株)エー・アンド・デー製の粘度計(SV-100)を用いて粘性を測定した。なお、廃糖蜜の水分調整は、廃糖蜜に対する見かけの希釈倍率で行い、廃糖蜜(原液)に含まれる水分と希釈水の合計から計算により固液比(固形分と水分の比)を算出した。例えば水分25%の廃糖蜜を用いた場合、希釈倍率1.5倍では、固液比(固:液)=0.75:(0.25+0.5)=1:1とした。

### 2. 4 カリウムの回収

水/廃糖蜜比が0.5(固形分:水分=1:1)の希釈糖蜜に対し、硫酸および酢酸カルシウム(酢酸Ca)を2～8%(硫酸に対し等重量)加えて攪拌し、2時間または5時間静置することでカリウムを含むシンゲナイト様物質として析出させた。析出物は遠心分離(10,000rpm×5min, 4℃)で固液分離し、液部の重量、カリウムおよび糖濃度(ショ糖、ブドウ糖、果糖の合計)からそれぞれ含有量基準で回収率を求めた。ここで、硫酸および酢酸Ca添加量は、希釈糖蜜100に対する添加重量とし、液回収率は、希釈糖蜜に硫酸および酢酸Ca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、カリウム回収量(遠心分離後の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、共に希釈糖蜜重量基準とした。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 廃糖蜜の成分組成および物性

国内8工場から排出される廃糖蜜について、その成分組成の結果を表1に示す。水分に関しては、乾燥法とKF法、それぞれ平均値は23.4wt%と19.0wt%で、乾燥法がやや高い値を示した。全有機炭素(TOC)に関しては、固体法の平均値が40.3wt%を示した。全窒素(TN)に関しては、平均1.4wt%であった。陽イオン、陰イオンに関しては、廃糖蜜に特有のカリウムイオンが平均6.0wt%であり、最大値は6.8wt%であった。カルシウムイオンについては平均0.8wt%であった。それに対し、陰イオンとして硫酸イ

表1 廃糖蜜の成分組成および粘度

製糖工場	水分		TOC	TN	陽イオン		陰イオン		灰分	糖	粘度(40℃)
	乾燥法	KF法			K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>			
A	21.5	17.1	45.3	1.7	5.3	0.9	3.0	2.7	13.6	44.2	30.2
B	24.0	19.3	41.2	1.6	5.1	0.7	2.3	2.6	16.3	41.6	16.5
C	24.5	20.4	43.4	1.6	6.2	0.8	3.1	3.1	15.3	42.6	20.2
D	24.9	21.6	43.4	1.3	5.9	0.8	3.0	2.8	13.7	43.6	24.0
E	19.3	14.2	37.4	1.3	6.5	0.7	3.5	3.0	15.8	48.0	59.1
F	25.8	21.2	32.5	0.9	6.8	0.6	3.2	3.1	13.0	45.3	4.7
G	25.2	20.7	39.1	1.0	6.0	0.8	3.1	3.7	15.0	44.3	10.8
H	22.1	17.2	39.7	1.5	6.5	0.7	3.2	3.4	15.7	43.0	19.2
平均	23.4	19.0	40.3	1.4	6.0	0.8	3.1	3.1	14.8	44.1	23.1

各成分の単位:wt%, 粘度:1x10<sup>3</sup>mPa·s

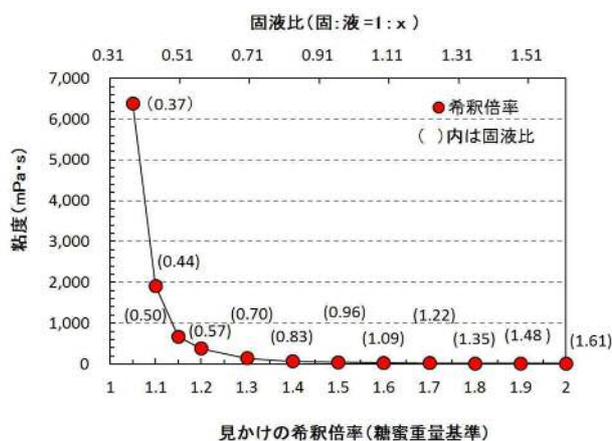


図2 廃糖蜜の粘性に対する水分の影響

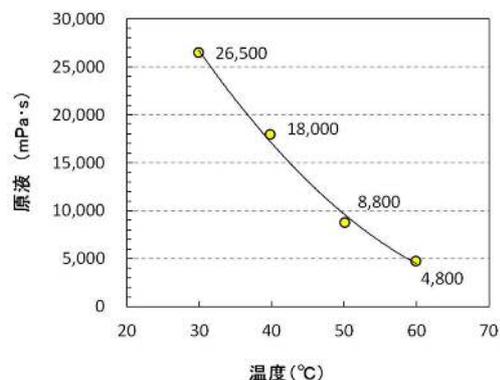


図3 廃糖蜜(原液)の粘性に対する加温の影響

オン、塩化物イオンがいずれも平均3.1wt%であった。また、灰分は平均14.8wt%で、糖(ショ糖、ブドウ糖、果糖)の含有量の平均は44.1wt%であった。

粘性については、40℃における平均が23.1Pa·sであったが、製糖工場により違いがみられた。水分が低いと粘性が高くなる傾向にあるが、水分だけでは説明できず、今後他の要因についても検討する必要がある。

### 3. 2 廃糖蜜の粘性に関与する成分等

#### 3. 2. 1 水分

廃糖蜜に純水を添加し、粘性を測定した結果を図2に示

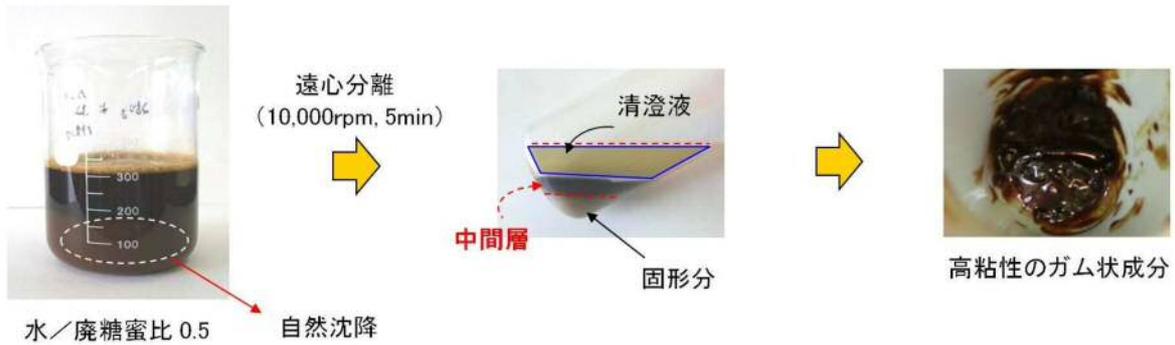


図4 廃糖蜜の希釈で生成するガム状成分

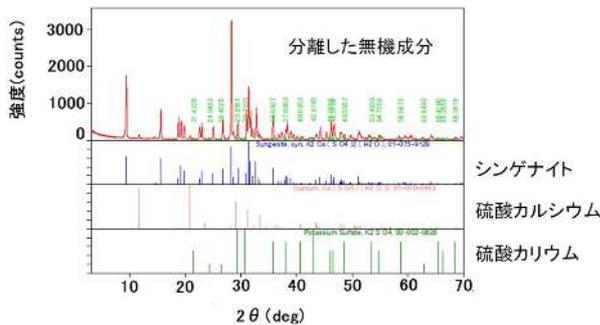


図5 分離した無機成分のX線回折パターン

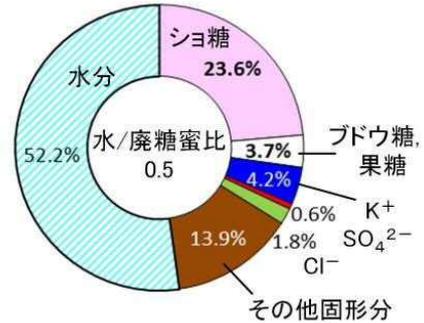


図6 水/廃糖蜜比0.5の成分組成

す。希釈倍率1.05（固液比0.37）の時は 6,400mPa・sの粘性があり、希釈倍率1.5（固液比0.96）まで希釈すると42mPa・sまで急激に下がった。この結果から、少量の水を添加するだけで粘性は大きく低下することがわかった。

また、図3に示されるように、廃糖蜜の原液を加温しても粘性は大きく低下した。これらの結果から、廃糖蜜を希釈する際は、一度50℃程度に加温して粘性を下げた後に希釈すると、操作性が向上することがわかった。

### 3.2.2 ガム状成分

廃糖蜜から希釈糖蜜を調製する際に得られる高粘性のガム状成分の粘性を調べた。

ガム状成分は、廃糖蜜を希釈して遠心分離を行うと清澄液と固形分（無機成分）に分かれ、その中間に生成する（図4）。このガム状成分は、清澄液（液部）をデカントした際に確認されたが、希釈倍率、廃糖蜜の性状によっても生成の有無が見られた。

このガム状成分の成分組成は不明であるが72Pa・s(24℃)の高い粘性を示し、粘性に影響する要因の1つであると考えられた。また、この成分は水に容易に溶け、エタノールの添加で凝集沈殿することから、黒色の色素成分を含む高分子多糖であることが示唆された。

### 3.2.3 無機成分およびショ糖

希釈の際に得られる無機成分について、X線回折により無機成分を調べた。その結果、図5に示されるように、シンゲナイト（CaK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O）のパターンとほぼ一致した。し

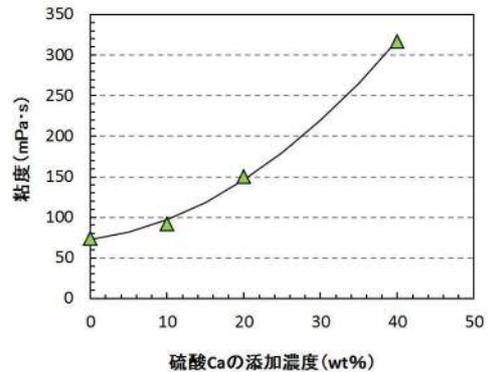


図7 廃糖蜜の粘性に対する無機成分の影響

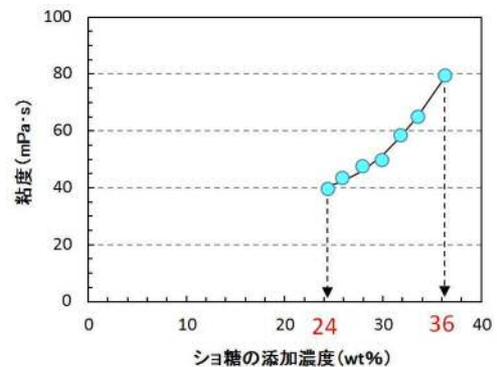


図8 廃糖蜜の粘性に対するショ糖の影響

かし、硫酸カルシウムのパターンもわずかであるが検出されていることから、シンゲナイトと硫酸カルシウムの混合物であることが示唆された。

水難溶成分は、一般的に見かけ上の粘性を上げる、あるいは流動性を悪くすることから、水難溶成分として硫酸カルシウム（硫酸Ca, 和光純薬工業(株)製, 試薬特級）を用いて粘性への影響を調べた。一方、水への溶解性が比較的高いショ糖についても同様の試験を行った。

水/廃糖蜜比0.5の希釈糖蜜（図6）に、10, 20, 40wt% になるように硫酸Caを添加した結果を図7に示す。また、ショ糖に関しては、24~36wt%の範囲で添加した結果を図8に示す。この結果から、無機成分が分散すると粘性が上昇する傾向を示した。一方、溶解性の高いショ糖についても、24~36wt%の範囲でショ糖を添加すると、ショ糖濃度が高くなるに従って粘性は高くなる傾向を示した。しかし、これらの結果は、図6に示されるようにショ糖濃度24wt%の水分が52wt%であるのに対し、ショ糖濃度が36wt%になると水分は40wt% (=52-40) になることから、間接的に水分が影響していることも考えられた。

### 3.3 硫酸および酢酸Caを用いたカリウム回収

廃糖蜜は粘性が高く、またカリウム濃度も6%程度と高いため、原液から直接カリウムを分離回収することは困難である。そこで、これまで廃糖蜜を水で100倍以上に希釈し、ゼオライトを用いたイオン交換によりカリウム回収を検討してきた<sup>6)</sup>。しかし、多量のゼオライトを必要とし、後段の水熱処理工程におけるエネルギーコストの観点から、廃糖蜜の希釈方法、希釈倍率について検討を行った。

その結果、加温・加水することで廃糖蜜の操作性が向上し、水/廃糖蜜比0.5の希釈糖蜜を調整することで、廃糖蜜に分散するシングナイトを遠心分離で容易に分離できることが見いだされた。また、分離条件にもよるが、本条件では、水/廃糖蜜比0.5の希釈糖蜜から約1割の固部（水分を含むシングナイト）および9割の液部（希釈糖蜜）を回収できた。一例として、廃糖蜜のカリウム濃度6.6wt%の場合、希釈糖蜜のカリウム濃度が3.3wt%に減少したことから、100gの廃糖蜜に含まれるカリウム量は6.6g、希釈糖蜜のカリウム量は4.5g (=150g×0.9×0.033)、すなわち、希釈のみにより32% (= (6.6-4.5)/6.6×100) のシングナイトとしてカリウムを分離回収できることがわかった。

これらの結果から、希釈糖蜜に硫酸およびカルシウム塩（Ca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Ca塩として分離回収できることが推察された。そこで、希釈糖蜜に対し、硫酸およびCa塩として酢酸Caを2~8wt%の範囲で添加し、遠心分離で得られる固部からのカリウム回収を検討した。

希釈糖蜜のカリウム濃度4wt%および3wt%に対し、それぞれ静置時間2時間および5時間（カリウム濃度4wt%のみ）の結果を図9に示す。この結果から、希釈糖蜜のカ

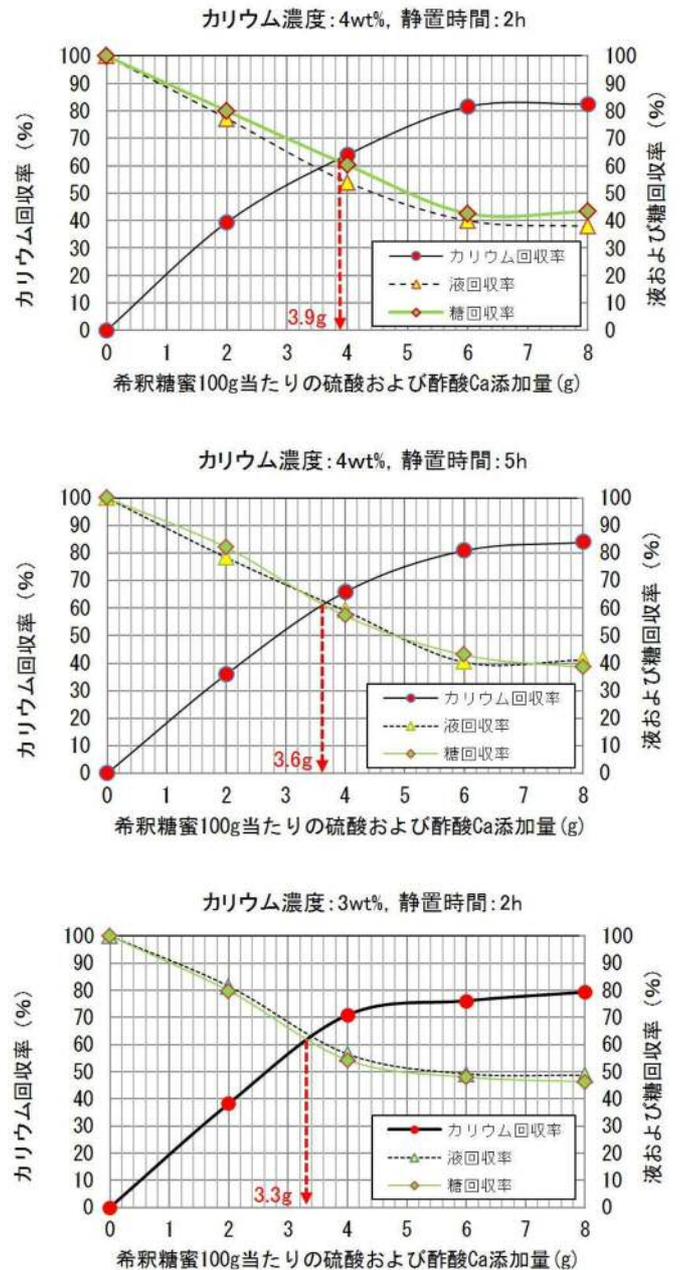


図9 硫酸および酢酸Caの添加効果

リウム濃度4wt%の場合は6gまで、カリウム濃度3wt%の場合は4gまでは、硫酸および酢酸Ca添加の増加に伴い、固部に含まれるカリウム回収率は増加し、それに対し液および液部に含まれる糖回収率は減少した。

ここで、カリウム回収および糖回収を最大とするためには、希釈糖蜜のカリウム濃度が4wt%の場合で約4g（3.6~3.9g）の硫酸および酢酸Caを添加し、希釈糖蜜のカリウム濃度が3wt%の場合は、約3gの硫酸および酢酸Caを添加すると最適なカリウム回収および糖回収となることが示された。

以上の結果を踏まえて、カリウム回収フローを図10に示す。原料の廃糖蜜に含まれるカリウム濃度6.6wt%、希釈糖蜜のカリウム濃度4wt%、希釈糖蜜100gに対する硫酸添加量および酢酸カルシウム添加量を各4g、静置時間2

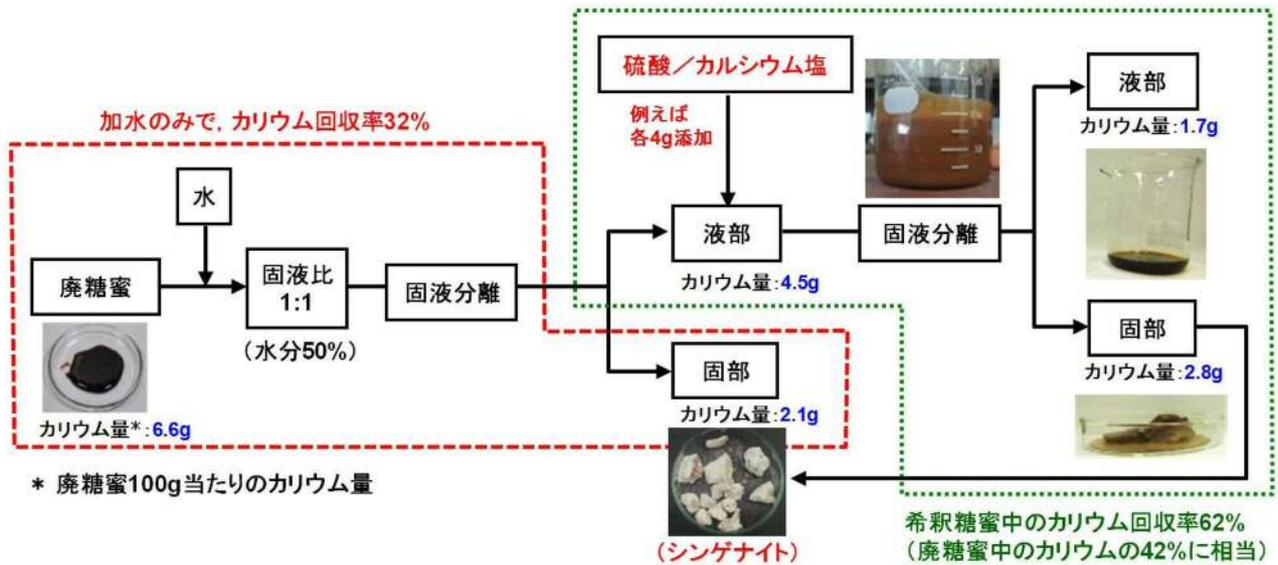


図10 廃糖蜜からのカリウム回収フロー

時間とした場合、100 g 当たり 6.6 g のカリウムを含む廃糖蜜から、加水のみでカリウム回収率は32%、希釈糖蜜に硫酸および酢酸Caを添加することでさらに42%、合わせて74%のカリウムを分離回収することができた。

#### 4. 結 言

サトウキビ製糖工場より排出される国内8工場の廃糖蜜について、成分組成および物性（粘度）を調べ、廃糖蜜の操作性（粘性）の改善および廃糖蜜に含まれるカリウムの分離、回収方法を検討した。その結果、粘性に関与するものとして、水分およびガム状成分の影響が大きく、また粘性を下げるには、加水と加熱で容易に改善された。

また、カリウムの回収方法としては、硫酸および酢酸Caを加えて固形物を分離する方法を新たに考案し、特許を出願した<sup>7)</sup>。本方法を用いると、カリウム濃度6～7wt%において、廃糖蜜に加水するだけで廃糖蜜に含まれるカリウムの約30%を回収でき、加水した糖蜜に残存するカリウム濃度と同程度の硫酸および酢酸カルシウムを添加することでさらに約40%、合計約70%程度のカリウムを回収できることがわかった。

回収したカリウム（シンゲナイトおよびカルシウムの複合塩として）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、残存するカリウムを除くことで、

軽油に匹敵する液体燃料やBTXを出発原料とする化学品原料等の付加価値の高い原料として利用可能になると考えられる。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、鹿児島県および沖縄県の製糖会社に廃糖蜜を提供していただいた。また、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。ここに記して謝意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本甘蔗糖工業会工務委員会調べ
- 2) 鹿児島大学 特許第5504493号 (2014)
- 3) 鹿児島大学 特許第5504494号 (2014)
- 4) 平成23年度 九州の新成長戦略に基づく事業化調査研究会成果報告書
- 5) 安藤浩毅, 古川郁子, 松永一彦, 向吉郁朗: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **27**, 13-17 (2013)
- 6) 安藤浩毅, 古川郁子, 東みなみ, 向吉郁朗, 西元研了, 筒井俊雄, 日本エネルギー学会第8回バイオマス科学会議発表論文集, 113 (2013)
- 7) 鹿児島県 特開2016-195561号