

学位論文

製糖地域で用いるための廃糖蜜中有価
成分の回収と資源化法に関する研究

令和6年3月

学籍番号：3518720109

総合理工学専攻 大谷武人

第1章 序論	
1-1 はじめに	1
1-2 既存の製糖副産物の活用技術	9
1-3 本研究で提案する廃糖蜜の新しい処理技術および本研究の目的	14
参考文献	16
第2章 廃糖蜜からのカリウム回収と資源化	
2-1 緒言	18
2-2 実験	19
2-3 結果および考察	
サトウキビ廃糖蜜の成分組成	22
廃糖蜜の粘度低減	25
廃糖蜜の希釈によるカリウム回収	28
カルシウム塩と硫酸の添加によるシンゲナイト生成の促進	30
カリウムを最大回収するための酢酸カルシウムおよび硫酸の添加量について	32
二段階のシンゲナイト生成による廃糖蜜中のカリウム回収の最大化	35
8つの製糖工場およびインドネシア産廃糖蜜からのシンゲナイト回収	38
2-4 結言	39
参考文献	40

第3章 廃糖蜜からのショ糖回収	
3-1 緒言	41
3-2 実験	42
3-3 結果および考察	
ショ糖の有機溶媒への溶解試験	49
希釈糖蜜からのショ糖抽出試験	50
ビーカー試験による糖回収の検討	55
ビーカーレベルにスケールアップした際のショ糖回収装置	57
第三層の体積を大きくするためのショ糖回収装置	58
第三層における物質移動の調査	60
浸透モデルの基礎式	63
本回収法における試料に含まれる水分量の影響	70
本回収法におけるエタノール濃度の適用範囲	72
3-4 結言	74
参考文献	76
第4章 本研究成果の社会実装に向けた提案	
4-1 緒言	77
4-2 研究成果の同時実装方法の検討	78
4-3 結言	80
第5章 総括	82
国内・国際会議および論文リスト	85
謝辞	86

第1章 序論

1-1 はじめに

砂糖や黒糖または異性化糖は、食品製造または生活における調味料として必要不可欠なものである。これら糖の主要な用途は菓子類のほか、清涼飲料水、乳飲料、乳製品、水練り製品など多岐にわたる。特に砂糖は、精製の度合いや形態によって上白糖、グラニュー糖、三温糖、角砂糖など様々な製品が存在している。どの製品も、原料糖と呼ばれるサトウキビ(甘蔗)または甜菜(サトウダイコン)を原料としたショ糖97%にミネラル分や色素分を3%含んだ結晶を精製したものである¹⁾。

図1-1に示すように、日本における砂糖の総生産量は令和3年度実績で79.2万トンであり、輸入糖が98.4万トンである。輸入糖は、原料糖として甘蔗原料糖96.7万トン(53.6%)、甘蔗白糖8万トン(4.4%)、甜菜糖17トン(0.0009%)その他の形態で1.3万トン(0.7%)が輸入されている²⁾。一方、国内産の内訳では、図1-1に示すように、63.8万トンが甜菜糖、14.4万トンが甘蔗糖であり、日本国内では甜菜糖の割合が高い³⁾。

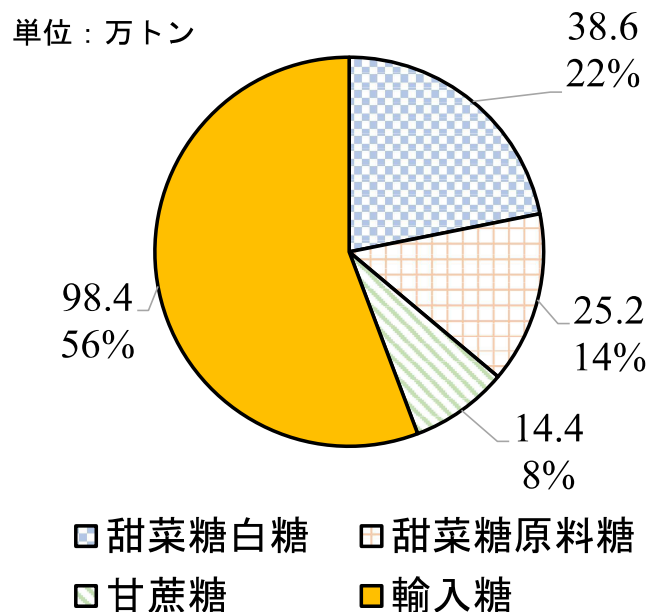


図1-1 令和3年の国内砂糖生産量と分類

日本の製糖産業における原料は甜菜およびサトウキビに大別される。甜菜は、アカザ科に属する 1,2 年生草本であり、肥大した根部に約 18%のショ糖を含んでいる。甜菜の糖蓄積には夏季の気温が 20℃を超えない環境が必要であり、冷涼な地域が栽培に適するため、日本ではほぼ 100%が北海道で栽培されている⁴⁾。サトウキビはイネ科に属する多年生草本で、茎部分に約 15%のショ糖を含んでいる。年平均気温が 20℃以上の無霜地域で、茎の伸長期に雨が多く降り、登熟期（茎に糖が蓄積する時期）に乾燥している気候に適しており、日本では鹿児島県および沖縄で多くが栽培されている⁴⁾。

甜菜糖と甘蔗糖の製造工程は共通する部分が多く、図 1-2 に示す 5 つの工程に分別される。まず原料を圧搾し、ショ糖を含んだ液分を回収するⅠ 搾汁工程、搾汁液から色素やタンパク質などの糖分以外の成分を加熱および凝集沈殿法により除去するⅡ 清浄工程、清浄化したジュース分を減圧環境下で Brix60 程度まで濃縮するⅢ 濃縮工程、さらなる濃縮の結果、過飽和状態になった Brix70 ほどのシラップに、ショ糖の種結晶を添加して結晶化を促すⅣ 結晶工程、結晶化したショ糖とその周囲を取り囲む蜜分を遠心分離機によって分離するⅤ 分蜜工程である⁴⁾。甜菜糖の場合、原料の裁断後に圧搾ではなく 65～75℃の温水で可溶性成分を抽出する浸出工程が適用されている。また、甜菜糖では産地で精製糖の状態にするのが特徴で、清浄工程の後にイオン交換樹脂によって非糖質分を除去した後に濃縮工程を設ける。

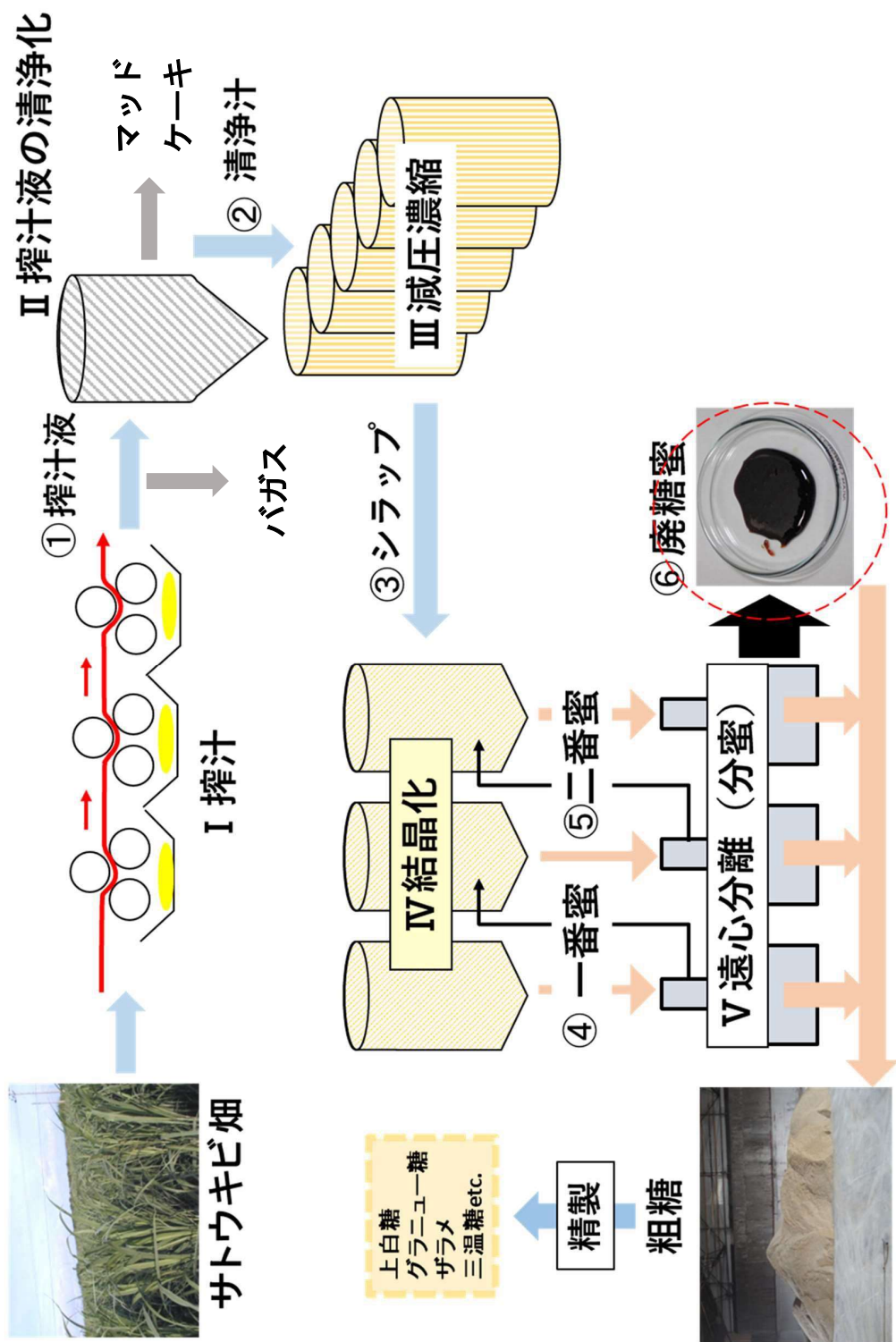


図 1-2 サトウキビ製糖工程の概略図

甜菜糖の主な産地は北海道であり、甘蔗糖の主な産地は鹿児島県と沖縄県である。鹿児島県の製糖工場は図 1-3 に示す種子島、奄美大島、喜界島、徳之島、沖永良部島、与論島の 6 島に 1 社ずつ製糖工場が存在し、計 7 工場が稼働している。食料自給率の低迷が唱えられて久しい中、限られた製糖原料から高い効率で砂糖を取り出す技術が求められている。鹿児島県の令和 2 年度におけるサトウキビの農業産出額は約 116 億円、耕種部門の中では 5 位となっており、鹿児島県南西諸島の約 6 割の農家が生産している地域経済を支える重要な基幹作物である⁵⁾。製糖期間は各島のサトウキビ生産量および製糖工場の稼働日数に応じて変動するが、おおよそサトウキビの収穫期の 12 月から 4 月上旬までの期間である。令和 3 年度の実績では、この期間中に 6 島でサトウキビ 54.2 万トンが収穫され、原料糖 6.4 万トンが生産された。

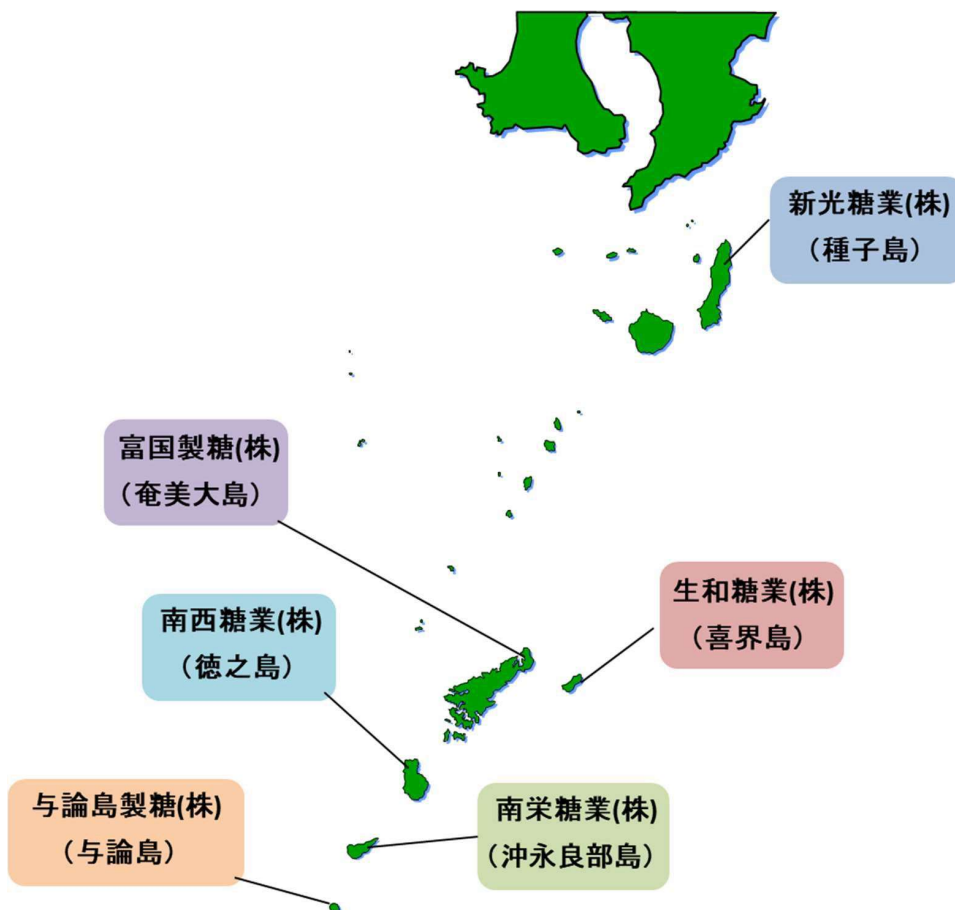


図 1-3 鹿児島県内の製糖工場立地

サトウキビ製糖において、図 1-2 に示す工程中に発生する副産物は大きく三つに分類される。一つがサトウキビの外皮であり製糖工程初期でサトウキビ搾汁時に搾り粕として排出されるバガスである。二つ目が本研究のテーマする廃糖蜜である。廃糖蜜はショ糖結晶と蜜分が混合されている白下と呼ばれる状態から、連続遠心分離機を用いて結晶のみを回収した後に残った最終蜜のことであり、三番蜜や最終糖蜜とも呼ばれている。三つ目がサトウキビ搾汁液を清浄化する際に凝集沈殿するタンパク質やポリフェノール系の色素で構成されるマッドとバガスの一部が混合されたバガスケーキと呼ばれる固形分である。これら三つの副産物は製糖工場において三大ロスと呼ばれており、これらの副産物を有効活用する技術が求められている。以下に三つの副産物の特徴を記す。

サトウキビバガス (図 1-4) は、セルロース 50%、ヘミセルロースおよびリグニンを 25% 含んでおり、化学的には α -セルロース、ペントサンを約 50%、2.4% の灰分を有している。年間のサトウキビバガスの排出量はサトウキビ重量の 25% であり、その多くが製糖工場のボイラー燃料として使用される⁶⁾。ボイラー燃料はほぼバガスであるため製糖工場では外からの燃料供給を必要としない特徴がある。

サトウキビ廃糖蜜 (図 1-5) は、サトウキビ搾汁液の濃縮液からショ糖結晶を抜き出した後の残渣として残る蜜分であり、サトウキビ重量に対して、3~7% の廃糖蜜が産出する。廃糖蜜の組成は、サトウキビの品種、生産地の気候、ショ糖の抽出方法によって異なるが、糖類、ミネラル分、有機酸、水分、色素などで構成⁴⁾されており、その粘性は中川西らによって 20°C のとき 45Pa・s であり非常に高いと報告されている⁷⁾。

また歴史的には、廃糖蜜の高い粘性に由来する重大な事故が多数報告されている。最も大きい被害をもたらしたのは、1919 年 1 月 15 日にアメリカ合衆国マサチューセッツ州ボストンで発生した糖蜜流出事故である⁸⁾。廃糖蜜を貯蔵するタンクに、容量を超えた糖蜜が導入されたことで、タンクの破壊強度を超えてタンクが破壊した。流出量は約 870 万 L にのぼり、流出速度は時速 56 km に達したと言われている。これほどの速度に達した理由は、当時の廃糖蜜の密度が水の約 1.4 倍で、タンク上部の破損により位置エネルギーを得た糖蜜が流下したためと考えられている。高速で移動する糖蜜に飲み込まれた死亡者が 21 名、負傷者も

約 150 名を数えた。インフラへの被害は、近隣のボストン高架鉄道の橋桁への損傷、鉄道車両の転覆に及んだ。家屋も基礎から押し流されて破壊され、高さ 60～90cm の廃糖蜜で満たされた地域もあった。事故後の気温低下にともなう廃糖蜜粘度の低下は、復旧を困難にして、廃糖蜜の除去には 2 週間以上の時間を要した。

製糖工場はボイラー用の冷却水を必要とするため、陸水が確保しにくい場所では臨海部に立地されることが多い。2015 年にはハワイ州ホノルル港近海で廃糖蜜が海底パイプラインから流出して近海を汚染する事故が発生し⁹⁾、日本でも 2023 年 2 月に沖縄近海に 220 t の廃糖蜜が流出する事故が発生している¹⁰⁾。廃糖蜜の海洋流出で懸念されるのは、近海の生態への影響である。海に排出された廃糖蜜は長時間経過後には水に溶解するものの、排出後すぐには溶解せずに一旦沈殿して広がってしまう。サンゴ礁の上に広がった廃糖蜜はサンゴの呼吸を止めることで死滅させたり、溶解成分による海水の富栄養化も引き起こす。

また製糖工場担当者からの聞き取りから、「廃糖蜜は飼料・発酵原料として一部を出荷できているものの需要は小さくなく、製糖を続けるごとにタンクには廃糖蜜が蓄積してしまう。操業を中止するわけにもいかず、次々と新しいタンクを購入しなければならない。」という声があり、製糖副生物としての廃糖蜜は製糖工場の運営に大きな影響をもたらしつつある。以上より、製糖産業では廃糖蜜を有効に活用する方法の開発が強く待望されている。

マッドケーキ (図 1-6) は、サトウキビ搾汁液を清浄化する際に生じる凝集沈殿物に、サトウキビバガスの一部が混合したものである。マッドケーキの排出量は、上記二つと比較すると僅かであるが、水分を多く含むため排出後の処理方法が課題となっている。マッドケーキの主な組成は前述した凝集沈殿物であるため、定量的な数値を示すことは難しいが、構成物としてはサトウキビ由来のポリフェノール、石灰と反応した陰イオン成分、pH を中性から塩基性にしたことにより生じる変性タンパク質、そしてバガスが考えられる⁴⁾。



図 1-4 サトウキビバガスの外観

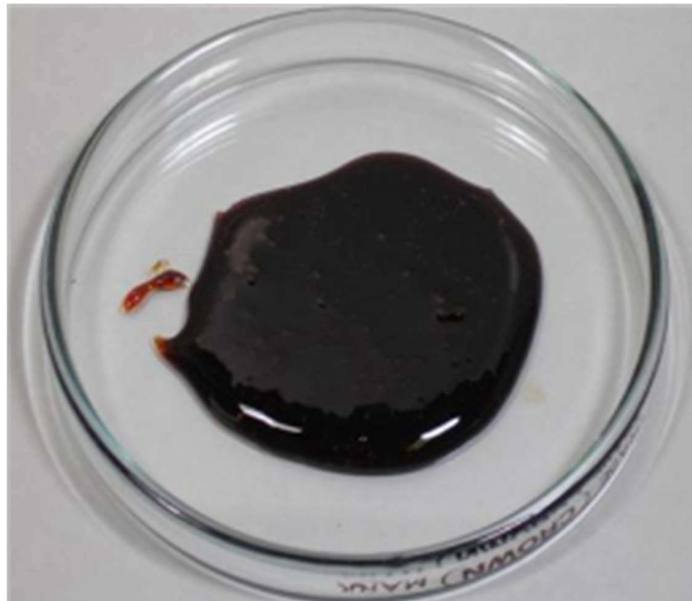


図 1-5 サトウキビ廃糖蜜の外観



図 1-6 マッドケーキの外観

サトウキビ製糖工場では、バガスは操業中の工場の運転に必要な電力を得るためのバガスボイラーの燃料となり、ボイラーで使用されなかった余剰バガスは、島内で飼育されている家畜の敷き藁として利用されている。清浄工程の凝集沈殿物として回収されたマッドケーキは、近隣の堆肥センターに無償で回収され、堆肥と混ぜて畑へと還元されている。このようにサトウキビ製糖工場では、稼働のエネルギーのほとんどを外部に頼ることなく、廃棄物のほとんどは島内で活用されており、昔から離島のサーキュラーエコノミーに貢献する産業として大きな役割を担ってきた。

一方で廃糖蜜は製糖工場内のタンクに保管され、外部からの需要に応じて適宜パイプラインを通じてタンカーで輸送される。そのため現在の廃糖蜜は、糖類やミネラル分など価値の高い成分が多く含まれているにも関わらず未利用のままタンクの中に保管されている。そこで、廃糖蜜から有価成分をできる限り簡単な方法で回収し、これまで廃棄されてきた価値を取り戻すとともに資源循環に貢献したいと考えた。また製糖工場の稼働期間は原料のサトウキビが収穫できる12月から翌年の4月に限られ、年間稼働が難しい現状である。これは原料であるサトウキビの長期保存が難しいためであるが、保管のための冷蔵設備の導入は非現実的である。そこで廃糖蜜を原料とした新たな事業を創出して製糖工場に取り組めば新たな雇用の創出も可能であり、鹿児島県の雇用創出の一助に

なると考えた。

1-2 既存の製糖副産物の活用技術

製糖副産物の活用に関しては、日本よりも海外での検討・実施例の報告が多い。特にバガスに関しては日本では製糖工場のボイラー燃料として排出量のほぼ全量が使用されてしまうため、その他の利用方法は検討されていなかった。海外のバガスの活用方法をインドを例にして示す。インドでは、バガスが年間 7,500～9,000 万トン排出され、バガスボイラーだけではその全量を消費することはなく余剰バガスが存在する。Solomon¹¹⁾ の報告によると、インドにおけるバガスの活用例としては、パルプや製紙の原材料、パネルや絶縁ボードの材料、また製糖工場外でのバイオ燃料がある。

一方、本研究のターゲットである廃糖蜜の活用技術には、アルコール発酵原料、自動車燃料用のエタノール原料、またクエン酸発酵やパン用の酵母培養の培地原料など廃糖蜜の糖に着目して利用するケースや、牛、豚のミネラル分補給のための飼料利用や高濃度のミネラルを活用したサイレージの防腐剤としての利用が報告された¹¹⁾。また Anish ら¹²⁾ は、廃糖蜜を希釈して直接畑に散布してミネラル肥料として使用する手法を報告している。

Olbrich¹³⁾ は著書「The molasses」として 1963 年までの廃糖蜜の活用技術の研究および実施例をまとめており、この内容に加えて 1963 年以降の国内外での検討についてまとめる。

廃糖蜜に含まれる有価成分としてショ糖とミネラル分、特にカリウムに着目して、成分を分離する方法を示す。

○ カリウムを分離する方法

a) イオン交換法

廃糖蜜を希釈し、イオン交換樹脂を使用して特定のイオンを分離回収する方法である。一種類の樹脂では廃糖蜜からのカリウム回収は難しいと Lingyun らは報告¹³⁾しており、カリウムの回収には 2 種類以上のイオン交換樹脂が必要となる。しかし、イオン交換に供する液中の初期カリウム濃度が高いと樹脂に担持できるカリウム量が減少するとも述べており、高濃度のカリウム濃度

の高い廃糖蜜からのカリウム回収を行うためには高頻度のイオン交換樹脂の交換が必要となる。

b) 溶媒抽出法

希釈した廃糖蜜に対して、けん化した PC88A を使用してカリウムを抽出する取り組みが Lingyun ら¹⁴⁾によって行われた。Lingyun らの試験によれば、廃糖蜜を 50 wt%希釈した液とけん化した PC88A を用いて 1:1 で抽出した場合、廃糖蜜からカリウムを 13%抽出できたと報告している。抽出率が 13%と低い要因として、希釈糖蜜のカリウム濃度の高さでけん化した PC88A の抽出能力の限界と考察している。そのため Lingyun らは、けん化 PC88A と希釈糖蜜の体積比を変化させ、PC88A の体積を希釈糖蜜の 6 倍とすることで抽出率が 61%に達したことを報告している。この場合でも、カリウムの 85%を抽出するには 3 回の操作が必要で、3 段の向流抽出で解決した。

○ ショ糖を分離する方法

a) ステフェン脱糖法

図 1-7 にステフェン脱糖法のスキームを示す。この方法はアルカリ土類金属イオンとショ糖の結合物「サッカレート」を作り、サッカレートに対して炭酸ガスを飽充することで結合を切って、純粋なショ糖を得る方法である。この方法は、甜菜糖の廃糖蜜に対して適用されるものであり、日本でも菅野ら¹⁵⁾が、北海道の北見製糖工場にて試験を行った。ステフェン脱糖法は、サッカレートを形成させてショ糖を不溶性の固体にして回収することが必要であるが、サッカレートはブドウ糖や果糖などの還元糖によって、その結合が解離してしまうことが知られている。サトウキビ廃糖蜜は甜菜廃糖蜜と比較して還元糖の割合が非常に多く、サッカレート形成に不向きである。このため、サトウキビ廃糖蜜からのショ糖分離に関してステフェン脱糖法が適用された事例はない。

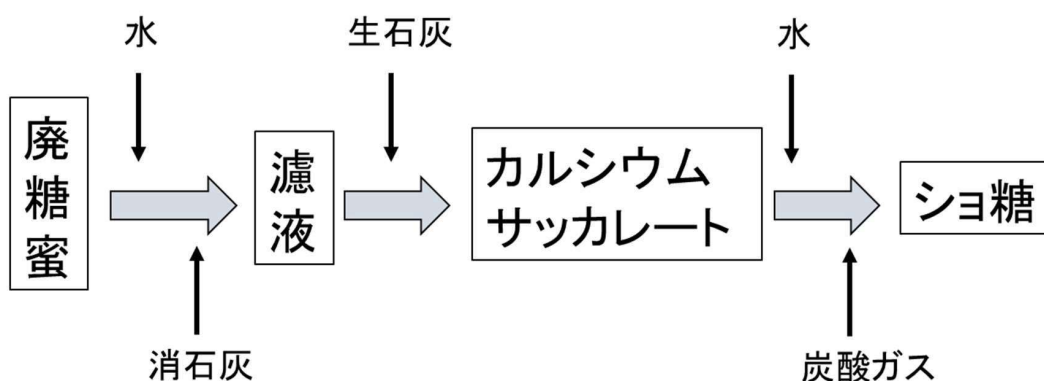


図 1-7 ステフェン脱糖法のスキーム

b) イオン交換法

イオン交換法は、廃糖蜜を希釈して流動性を高めた後に、イオン交換樹脂充填層を通過させ、廃糖蜜中の糖以外のイオン性物質を分離する方法である。この方法は、海外の製糖工場で廃糖蜜から糖を回収するために研究が進められてきた。日本でも喜界島の生和糖業株式会社で、イオン交換樹脂を使用した廃糖蜜からのシヨ糖回収法が実用化されたが、廃糖蜜の希釈倍率が大きく処理水が多くなってしまふ点と、イオン交換樹脂の交換によるコストが増加したため、現在は適用されていない。

c) 膜分離法

膜分離法は、様々な材質や孔径の膜を使用して、分子サイズや吸着性を利用して廃糖蜜中のシヨ糖とその他物質を分離する方法である。近年では膜分離を用いた廃糖蜜からのシヨ糖回収研究が Mikael ら¹⁶⁾や Guo ら¹⁷⁾によって盛んに行われている。これらの先行研究では、サトウキビ廃糖蜜を原料として扱っているものも多く、(b) イオン交換法と併用することでより効果を高めている。膜分離法もイオン交換法と同様に流動性を高めるために廃糖蜜が 2.3～12 倍近くまで希釈されており、多量の希釈水を要し、塩分濃度の高い廃液が処理水として排出される。

d) 溶媒抽出法

溶媒抽出法はショ糖の溶媒への溶解性を利用して、ショ糖を廃糖蜜から抽出する方法でありショ糖だけでなく様々な物質の回収に適用できる。ショ糖の抽出溶媒としては過去様々な検討がなされており、Oldrich が著書中で述べているように Friedrich と Rajtora は糖蜜に氷酢酸を接触させたのちに 40°C に加熱したベンゼンを作用させ糖蜜中のショ糖の 80% を回収し、特許を取得している。また Usines は加熱した糖蜜に氷酢酸を加え、無水酢酸エチルを使用することでショ糖を回収している。Andres ら¹⁸⁾ はさらに発展させ、糖蜜にメタノールを添加することでショ糖の結晶が析出することを報告した。しかし、この方法は製糖工場で実用化された例はない。これらの研究で用いられている溶媒は食品製造に適していないことによるためと考えられる。

サトウキビ廃糖蜜の構成成分とその利用方法

サトウキビ廃糖蜜の構成成分は 1-1 節で述べたとおり、製造産地の環境や製糖工場の製糖方法によって異なる。一例として表 1-1 に Olbrich¹²⁾ が報告した国外における廃糖蜜の組成を示す。廃糖蜜は有機物として、糖類（ショ糖、ブドウ糖、果糖）を 60% 含み、非糖類（窒素化合物、有機酸、可溶性ゴム状物質）に分類されるものを 10% 含む。また無機物では、酸化物として換算した際に酸化カリウムが最も多く、次いで酸化カルシウムが多いことがわかる。これらの成分以外が水で構成されるのが廃糖蜜の特徴である。

表 1-2 には、本研究で明らかにした国内 8 工場におけるショ糖、ブドウ糖、果糖の濃度を示す。国内における糖類を目的とした廃糖蜜の利用方法として、主なものは発酵原料である。しかし、発酵原料には主に海外産の廃糖蜜が使用されている。理由としては、表 1-1 と表 1-2 の比較で明らかのように、海外産の廃糖蜜は国内廃糖蜜よりも糖濃度が高い点にある。海外産の廃糖蜜では、製糖工程においてショ糖の回収段数が日本の製糖工場と比較して 1 段階少ないことが糖濃度の差に影響していると考えられる。そのため、糖濃度の低い日本産の廃糖蜜は飼料用の原料として取引されている以外は大量消費されることは少ない。

非糖類の有機物に関しては、現状有効な活用方法は見出されていないが、糖蜜

中の香り成分を抽出して香料とする取り組みが徳之島で行われた例がある。

無機物の利用方法としては、高い濃度の灰分に着目し、過去には廃糖蜜をわずかに希釈し畑にそのまま撒く方法が使われていた。この方法は廃糖蜜を希釈するだけで実施できるため、簡便に実施できるのが特徴である。しかし、希釈による低糖濃度化によって微生物が容易に増殖し悪臭を放つ問題があった。

表 1-1 海外産サトウキビ廃糖蜜の組成¹³⁾

Constituents	Cane molasses	%
Water		20.0
<i>Organic constituents</i>		
Sugar: Saccharose	32.0	} 62.0
Glucose	14.0	
Fructose	16.0	
Nonsugars: Nitrogenous materials, free and bound acids, soluble gummy substances		10.0
<i>Inorganic constituents(ash)</i>		
SiO ₂	0.5	} 8.0
K ₂ O	3.5	
CaO	1.5	
MgO	0.1	
P ₂ O ₅	0.2	
Na ₂ O		
Fe ₂ O ₃	0.2	
Al ₂ O ₃		
Soda and carbonate residue(as CO)		
Sulfate residue(as SO ₃)	1.6	
Chlorides	0.4	
		100.0

表 1-2 国内産サトウキビ廃糖蜜中の糖組成

工場	糖濃度 (%)		
	Glu	Frc	Suc
A	3.4	5.8	35.0
B	1.6	3.8	35.3
C	2.1	4.7	35.8
D	2.6	4.7	36.3
E	5.4	7.7	34.9
F	3.8	5.2	36.3
G	3.4	4.3	36.6
H	4.5	4.9	33.6

1-3 本研究で提案する廃糖蜜の新しい処理技術および本研究の目的

廃糖蜜から有効成分であるショ糖やカリウムを分離・回収する技術は既に海外で研究および実用化が進んでいる。しかし、その多くが多量の水による希釈を必要とし、さらにイオン交換樹脂や膜などの交換が必要な資材が必須となる方法であり、日本のサトウキビ製糖の中心地である鹿児島県および沖縄県の離島では、そのまま適用することが難しい。また離島という地理的な側面からも、廃糖蜜を集約して処理する手法も難しく、各島独自で廃糖蜜を処理し、利用できる技術が求められている。そこで、サトウキビ製糖を実施している離島において、廃糖蜜中に含まれる有効成分のショ糖およびカリウムに着目し、これらを効率よく分離・回収することで、それぞれの成分に適した利用法を考え、最終的に無駄なく廃糖蜜を島内での物質循環のサイクルに加える総合的なシステムを構築することが重要である。その第一歩として本研究では、廃糖蜜を離島で利用するために実現可能なシンプルな操作に関する技術開発を行った。

廃糖蜜中のショ糖を分離した後の方法として、製品ショ糖へ加える方法と、種結晶として利用する方法が想定される。廃糖蜜中の糖類の主成分はショ糖であり、このショ糖を回収して製糖工程中の結晶化工程で使用される種結晶として利用できれば、サトウキビ重量当たり回収できるショ糖量（製糖歩留まり）向上に貢献できる。そのためには、ショ糖を高純度の結晶状態で回収できる技術が

求められる。

また無機成分の中で最も多く含まれているカリウムはサトウキビ栽培に必要な土壌成分の一つであり、サトウキビ畑の肥料として還元する方法が考えられる。現在のカリウム肥料は海外から購入した肥料が主であり、廃糖蜜からカリウムを保存可能な固形で回収することで、海外からの肥料への依存度を低減できる。カリウムとショ糖の利用法を確立することができれば、図 1-8 に示す製糖工場を中心としたサトウキビの島内循環システムの構築及び製糖工場の稼働期間を延ばすことによる雇用の創出が期待される。そのために本研究では以下の 5 章から成る研究を行った。

第 1 章では序論としてサトウキビ製糖副産物について触れ、特に課題となっている廃糖蜜の特徴と現状、既存の研究成果について説明した。第 2 章ではサトウキビ廃糖蜜中のカリウムに着目して、カリウムをシングナイトの形態で固形肥料とする二段階沈殿法を構築した。第 3 章では、廃糖蜜中のショ糖に着目し、希釈とエタノールのみを使ったショ糖回収法を構築するとともに、回収方法におけるショ糖の物質移動の挙動について調査した。第 4 章では、本研究の成果を社会実証するための提案をまとめ、第 5 章では、本論文のまとめとして各章を考察するとともに、本研究の成果を離島の製糖工場で実現するための工程を提案した。

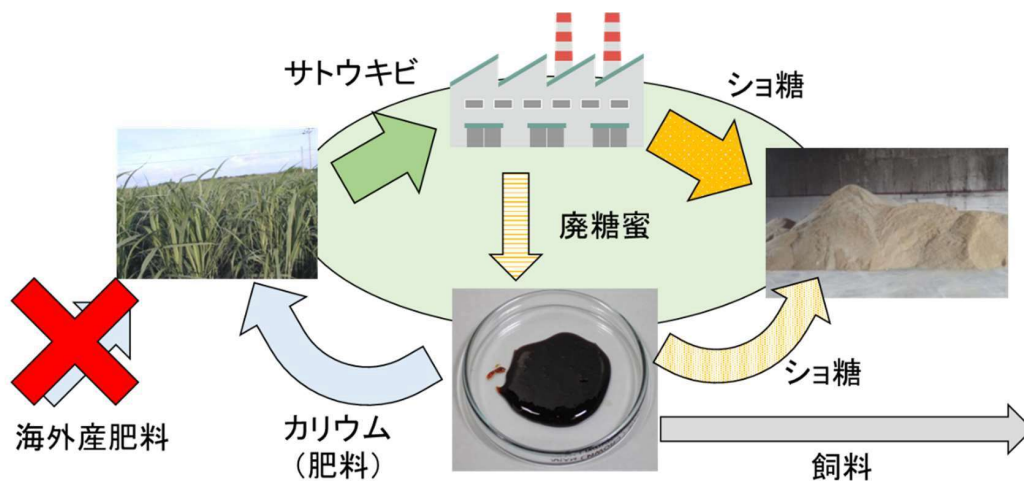


図 1-8 廃糖蜜を活用した離島における資源循環モデル

参考文献

- 1) 独立行政法人 農畜産業振興機構 調査情報部著, 食品メーカーにおける砂糖類等の利用形態～令和2年度甘味料およびでん粉の仕入動向等調査の概要～, (2022) 砂糖類・でん粉情報 2022.4, 55-75
- 2) 独立行政法人 農畜産業振興機構 HP,
<https://sugar.alic.go.jp/japan/data/jd1-6satou-a.pdf>
- 3) 独立行政法人 農畜産業振興機構 HP,
<https://sugar.alic.go.jp/japan/data/jd1-1.pdf>
- 4) 山根嶽雄、1966, 甘蔗糖製造法
- 5) 公益社団法人 鹿児島県糖業振興協会, 鹿児島県における令和3年産さとうきびの生産状況および実績について, 2022, 8, 砂糖類・でん粉情報 (独立行政法人 農畜産業振興機構 HP 内),
<https://www.alic.go.jp/content/001212367.pdf>
- 6) Ashok, P., Carlos, R. S., Poonam, N., Vanete T.S., 2000, Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse, *Bioresource Technology*, 74 (1) 69-80
- 7) 中川西弘之, 佐藤純一, 下名迫寛, 1976, 牧草の圧縮形成技術の開発・改良に関する研究 I, 草地試験場研究報告, 9 : 75-89
- 8) The Washington times., January 18, 1919, FINAL EDITION, Page 2, Image 2
- 9) The Guardian., September 12, 2013, “Thousands of fish dying as 1,400 tons of molasses ooze into Honolulu harbor.”
- 10) 砂糖計画, 【事故】沖縄の製糖工場で糖蜜約 300 トンが海に流出、アオサの養殖場にも影響, 2023, 2, 6
- 11) Solomon, S., 2011, Sugarcane By-Products Based Industries in India. *Sugar Tech*, 13(4): 408-416.
- 12) Anish, P., Bhishma, R.D., Swodesh, R., 2019, Effect of Molasses and Organic Fertilizer in Soil fertility and Yield of Spinach in Khotang, Nepal., *International Journal of Applied Sciences and Biotechnology*, Vol 7(1): 49-53. DOI:10.3126/ijasbt.v7i1.23301
- 13) Olbrich, H., 1963. The Molasses. Berlin: Institut für Zuckerindustrie,

Reedition Biotechnologie-Kempe GmbH 2006.

http://www.btkempe.de/Molasses_OLBRICH.pdf, 9.12.2010.

- 14) Lingyun, W. , Sang, H.N., M. Lee 2014. Removal of potassium from molasses by solvent extraction and ion exchange. *Bull. Korean Chem. Soc.* 35: 2711-2716.
- 15) Kanno, S., S. Meguro, R. Kanda. 1980. Desugaring process of molasses at Kitami factory (in Japanese). *Proc. Res. Soc. Jpn. Sugar Refineries' Technologists* 29: 79-87.
- 16) Mikael, S., Johan, T., et. al, 2020, Purification of Sucrose in Sugar Beet Molasses by Utilizing Ceramic Nano filtration and Ultrafiltration Membranes, *Membranes*.10(1):5-22, <https://doi.org/10.3390/membranes10010005>
- 17) Guo, S., Luo, J., Yang, Q., Qiang, X., Feng, S., Wan, Y., Decoloration of Molasses by Ultrafiltration and Nanofiltration Unraveling the Mechanisms of High Sucrose Retention. *Food Bioprocess Technol.* 2019, 12, 39–53.
- 18) ANDRES, P., 1957,*Chem. Ztg.* 81, 176.

第2章 廃糖蜜からのカリウム回収と資源化

2-1 緒言

序論で述べたように、廃糖蜜中に含まれている灰分の約4割はカリウムである。廃糖蜜からカリウムを分離もしくは回収する先行研究は、序論に述べたとおりである。これらカリウム回収方法は廃糖蜜中のショ糖純度を高めるために使用されてきた。一方でカリウムは、肥料や工業用の原料として不可欠であり、幅広い活用方法が期待される。そのなかでもサトウキビ生産地での活用法に、肥料としての利用が挙げられる。カリウムイオンは、窒素、リンとともに肥料成分の中でも三大栄養元素と呼ばれている。植物の根の発育を促進し、植物の生理作用を円滑に行う作用を持ち、植物の成長にとって非常に重要である。肥料としてのカリウムは塩化カリウムの形態で、ほぼ全量を海外からの輸入に頼っている。塩化カリウムを含む肥料価格は国際市況に強く影響を受けており、2023年現在肥料価格は高騰し、今後も肥料価格の上昇が懸念されている。そのため農林水産省の国内資源肥料活用促進事業内でも、循環型施肥体系の構築が求められている¹⁾。特に海上運賃が高騰する中で、島しょへの肥料輸送による輸送コストも高くなるため、島しょ内での肥料循環が求められる。

現在使用されている塩化カリウムは、畑で使用する際に速効性があるものの、植物体にカリウムイオンが吸収されると塩化物イオンが土壌中に残存しやすく土壌の酸性化を招く。それだけでなく、石灰や苦土（マグネシウム）の溶脱を助長して、光合成能の低下を招いてサトウキビの糖度を減少させる可能性が川満らによって報告されている²⁾。そこで、塩化カリウムに代わる肥料として、廃糖蜜中のカリウムを有効活用する方法が考えられてきた。

序論で述べたように Anish ら³⁾は、廃糖蜜を希釈して直接畑に散布する手法を検証している。この方法は廃糖蜜を希釈するだけで簡易に利用できる手法ではある。Anish らは、希釈した廃糖蜜を肥料として使用する場合の利点と欠点をまとめ課題として廃糖蜜の色素系有機物の流出や、残糖による農地での腐敗などを挙げている。また Cintya ら⁴⁾は、サトウキビ廃糖蜜中の成分が長期間、頻繁に排出されることで土壌や生物相一般に悪影響を与える可能性を述べている。これらの既存研究から、廃糖蜜から肥料として必要な元素のみを回収する方法が持続可能なサトウキビ製糖に必要であると考えた。

廃糖蜜中の無機成分に着目すると、ターゲットとするカリウムを多く含んでいるほか、カルシウムそして硫酸根を多く含むことがわかっている。そこでこれらの元素、イオンを含む鉱物であるシンゲナイトに着目した。シンゲナイトは化学式 $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表される物質であり、カリウム以外の構成元素であるカルシウムと硫黄もそれぞれ肥料成分として知られている。カルシウムは、植物の細胞間の結びつける働きをもち、根の正常な発育に不可欠である。また硫黄は植物体中の酸化、還元に関係し様々な生理作用に寄与している。

そこで、本章ではこれらの肥料成分を含んだ鉱石シンゲナイトを廃糖蜜から得る手法について検討を行った。

2-2 実験

サトウキビ廃糖蜜の成分組成および物性

序論にて一般的な廃糖蜜の組成を述べたが、日本のサトウキビ製糖では海外で広く行われている製糖工程との違いにより組成が異なる。具体的には海外でのショ糖結晶の抜き出しが 1 回に対して日本では 3 回である。そこで、鹿児島県および沖縄県の製糖工場から提供された廃糖蜜 8 種について、糖分、灰分、陽イオン成分、陰イオン成分、水分、全窒素、粘度を分析した。糖の分析では、廃糖蜜を純水で 1,000 倍希釈したものを孔径 0.22 μm のメチルセルロース樹脂製フィルター (TORAST Disk Syringe Filter) で濾過し、イオンクロマトグラフ (DX500, Dionex 社) で測定した。糖分析では移動相に 100 mM 水酸化ナトリウム溶液を用い、CarboPacPA-1 カラムを使用してスクロース、グルコース、フルクトース濃度を測定し、その合計値を糖分と定義した。陽イオン成分、陰イオン成分については廃糖蜜を純水で 10,000 倍希釈したものを孔径 0.22 μm のメチルセルロース樹脂製フィルターで濾過し、イオンクロマトグラフ (IC-1,600/IC-2,100, Dionex 社) で測定した。陽イオンについては Dionex IonPac CS12A カラムで 20mM メタンサルホン酸ナトリウムを移動相に、陰イオンについては AG17-C カラムで水を移動相として各イオン種の濃度を測定した。

灰分の分析では、廃糖蜜を 105°C で乾燥させた後に 1,050°C に加熱した電気炉内で灰化を行い、初期の廃糖蜜重量に対する灰化後残留物の重量%を測定した。

水分は、カールフィッシャー水分計 (MKA-610-ST, 京都電子工業) を用いて

測定した。全炭素、全窒素量は N/C3100、HT-1300、PIC Solids module（アナリスティックイエナ・ジャパン）を使用して測定した。粘度の分析では SV-100（エイアンドディ）を用い、25°Cにおける廃糖蜜の粘度を測定した。

供試試料

カリウム回収試験には 2013—2014 および 2014—2015 製糖期で排出された後述の表 2-1 で組成が示されている E 工場の廃糖蜜を供した。

廃糖蜜の粘性低減

廃糖蜜を工業的に有効利用しようとする際にはハンドリングが課題となる。そこで、廃糖蜜の粘度を低減する方法を検討した。廃糖蜜の粘度低減を、水分調整および温度調整によって実施した。水分調整は、廃糖蜜に対して廃糖蜜内の水分を考慮しない見かけの希釈率で行った。粘度は、以下の方法で温度調整を行った後に測定を行った。廃糖蜜を温浴中に 30 分静置し、温浴と同じ温度になったことを確認した。粘度測定には、廃糖蜜の物性測定でも使用した SV-100（エイアンドディ製）を使用した。

沈殿物の X 線回折分析

成分組成を分析する際に希釈によって粘性を低下させ得られた沈殿物を遠心分離（ 1.0×10^4 rpm, 5 min, 227 K）し、105°Cで乾固した後にメノウ乳鉢で粉碎した後にるつぼに粉体を投入して、1,050°Cで溶解させ、その後冷却して整形されるプレートを回収し、X 線回折装置 Ultima—IV（Rigaku 製）で分析した。

供試試料の希釈条件

廃糖蜜の希釈率が 1.5（固形分：水分=1:1）になるように純水を添加して、希釈により発生し自然沈降する沈殿物を遠心分離（ 1.0×10^4 rpm, 10 min, 227 K）で除去し、廃糖蜜に懸濁した固形物およびガム状成分を除いた水分 50 wt%の糖蜜（以後、希釈糖蜜と呼ぶ）を調製した。

カルシウム塩の検討

希釈糖蜜 100 g に対して硫酸 2.5 g およびカルシウム塩（水酸化物、塩化物、炭酸化物および酸化物）2.5 g を添加して攪拌し、所定の時間静置後、遠心分離（ 1.0×10^4 rpm, 5 min, 227 K）し、沈殿形成量や液部からのカリウム除去率を求め、固形部でのカリウム回収率を算出した。液部のカリウムイオンの分析では廃糖蜜の成分分析と同様にイオンクロマトグラフを使用した。

カリウム回収試験

希釈率 1.5 の廃糖蜜 100 g に対して、硫酸および酢酸カルシウム（酢酸 Ca）を 2～8%（酢酸 Ca と硫酸は等重量）加えて攪拌し、2 時間および 5 時間静置した。カリウムを含んだシンゲナイト様物質として得られた懸濁物を遠心分離（ 1.0×10^4 rpm, 5 min, 227 K）し、上清の重量、カリウムおよび糖濃度（ショ糖、ブドウ糖、果糖の合計）からそれぞれで式 (2-1) および (2-2) にしたがって回収率を求めた。カリウム回収率は、シンゲナイトを回収後の液中のカリウム重量を廃糖蜜のカリウム重量から差し引いた値を、廃糖蜜中のカリウム重量で除することで求めた。各カリウム重量は、各液のイオンクロマトグラフで求めたカリウム濃度に液重量を乗じて求めた。

$$\frac{\{ (\text{廃糖蜜中のカリウム重量}) - (\text{シンゲナイト回収後の液中カリウム重量}) \}}{(\text{廃糖蜜中のカリウム重量})} = (\text{カリウム回収率}) \quad (2-1)$$

$$\frac{(\text{希釈糖蜜中の糖重量}) - (\text{シンゲナイト回収後の液中の糖重量})}{(\text{廃糖蜜の糖重量})} = (\text{糖回収率}) \quad (2-2)$$

2-3 結果および考察

サトウキビ廃糖蜜の成分組成

鹿児島県および沖縄県の 8 つの製糖工場から提供された廃糖蜜中の成分組成の分析結果を表 2-1 に示す。廃糖蜜中の糖分(ショ糖、ブドウ糖、果糖の合計値)はどの製糖工場でも 40%を超え、最も濃度の高い E 工場では 48%に達していた。このように糖分比率が高い廃糖蜜からショ糖を回収することができれば、製糖工場の製糖歩留(=回収したショ糖重量/製糖に使用したサトウキビ重量)を向上できる。そのため廃糖蜜からのショ糖回収に挑戦する価値がある。

陽イオン成分に着目すると、 K^+ は他のイオンと比較して非常に高濃度で存在していることがわかった。特に F 工場が 6.8%と最も高く、B 工場が最も低い値である 5.1%を示し、バラツキは大きいものの廃糖蜜中で K^+ が大きな割合を占めていることがわかった。そこで K^+ を回収してサトウキビ畑に還元することで、サトウキビにおける資源循環に寄与する。また、陰イオンは、主成分が SO_4^{2-} と Cl^- でほぼ同濃度で存在していた。 SO_4^{2-} は肥料成分の一つであり、 K^+ を固体として回収して肥料として畑に還元する際に有利であると考えられるが、 Cl^- に関しては土壌の酸性化を進める成分であるため、多量に畑に入れることは避けるべきである。

各操作を行う際にサンプルのハンドリングは非常に重要な要素であり、廃糖蜜は粘度が非常に高くハンドリングが難しい。そこで各廃糖蜜の粘度を測定したところ、最も高かったのは E 工場の廃糖蜜で 59.1 Pa·s、最も低かったのは F 工場 4.7 Pa·s であり、その差は非常に大きかった。粘度は一般的に水分量と温度に大きく影響を受け、粘度の温度依存性は、式 (2-3) に示すアンドレードの式として報告されている。この式において η は粘度[Pa·s]、 T は温度[K]、 R は気体定数、 a は比例定数、 B は流動活性化エネルギーであり、物体に固有の定数である。

$$\eta = a \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \quad (2-3)$$

この式からも、粘度は温度の低下とともに指数関数で大きく低下することがわかる。各廃糖蜜の水分を測定したところ、粘度の結果から大きな差があると予測していた E 工場と F 工場の水分には 7 ポイントの差しかなかった。一般的に粘度は溶媒量と同じ場合、溶質の量によって増大するため、水分の差が小さいとい

うことはF工場の廃糖蜜では溶質量が少ないと考えられる。そこで、廃糖蜜中に溶解および懸濁している成分について調べた。廃糖蜜に溶解または懸濁しているものとして糖類なども含む全有機炭素（TOC）、色素成分などを形成しているTN（全窒素）、そして灰分を測定した。TOCに関しては、廃糖蜜中に溶解している液体でのTIC、懸濁状態の炭素も含むTC（全炭素）の両方を測定して、その差をTOCとした。TOCに関しては、大きな差はないもののTCがF工場36.7%、E工場44.3%であり、TICがF工場4.2%、E工場6.9%とそれぞれF工場がE工場よりも低い濃度であることがわかった。また8工場全体の比較でもF工場のTOCは低いことがわかった。糖濃度が最低ではないことから、糖類以外の炭素成分（有機酸や可溶性繊維など）が他の工場よりも少ないことが考えられる。またTNに関しても、F工場は0.9%と全体に比べて低い濃度であることがわかった。さらに、灰分に関してもE、F工場で大きな差はなかったものの、F工場の廃糖蜜は灰分も最も低いことがわかった。以上の点から、前述のF工場の粘度の低さは内在している懸濁物質の少なさに起因していると考えられる。本研究で試料として選定したE工場の廃糖蜜は、他の工場と比較してK⁺含有量が高く、K⁺回収試験に適している。

また鹿児島県および沖縄県の廃糖蜜と、第1章で述べた海外産の廃糖蜜組成と比較すると、全体の糖濃度では海外産の廃糖蜜が62%で、鹿児島県と沖縄県産の廃糖蜜は平均で44.1%であった。糖組成に着目すると、海外産廃糖蜜ではショ糖濃度が32%と糖類内での割合が低いことがわかる。また鹿児島および沖縄の廃糖蜜中の糖組成を表2-2に示す。ショ糖濃度は平均35.4%で海外産のものより高く、ブドウ糖（Glc）や果糖（Frc）濃度は低い。陽イオンについて比較すると、表1-1では酸化物の形態ではあるが、カリウムが3.5%と多い点が鹿児島県および沖縄県の廃糖蜜と共通している。次に濃度が高いカルシウムは海外産が1.5%、鹿児島県および沖縄県産が平均0.8%と、海外産のほうが2倍近い濃度であった。

表 2-1 鹿児島県、沖縄県内 8 製糖工場の廃糖蜜の成分組成

工場	糖類 [%]	水分 [%]	粘度 [Pa·s] 298 K	TOC [%]		TN [%]	灰分 [%]	陽イオン [%]			SO ₄ ²⁻ Cl ⁻	
				Solid	Liquid	Liquid		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺		
A	44.2	17.1	30.2	45.3	32.0	1.7	13.6	0.2	5.3	0.9	3.0	2.7
B	41.6	19.3	16.5	41.2	29.2	1.6	16.3	0.1	5.1	0.7	2.3	2.6
C	42.6	20.4	20.2	43.4	29.3	1.6	15.3	0.1	6.2	0.8	3.1	3.1
D	43.6	21.6	24.0	43.4	29.7	1.3	13.7	0.1	5.9	0.8	3.0	2.8
E	48.0	14.2	59.1	37.4	32.1	1.3	15.8	0.2	6.6	0.7	3.5	3.0
F	45.3	21.2	4.7	32.5	28.7	0.9	13.0	0.2	6.8	0.6	3.2	3.1
G	44.3	20.7	10.8	39.1	29.3	1.0	15.0	0.3	6.0	0.8	3.1	3.7
H	43.0	17.2	19.2	39.7	29.1	1.5	15.7	0.2	6.5	0.7	3.2	3.4

表 2-2 鹿児島県、沖縄県内 8 製糖工場の廃糖蜜の糖組成

工場	糖濃度 (%)		
	Glu	Frc	Suc
A	3.4	5.8	35.0
B	1.6	3.8	35.3
C	2.1	4.7	35.8
D	2.6	4.7	36.3
E	5.4	7.7	34.9
F	3.8	5.2	36.3
G	3.4	4.3	36.6
H	4.5	4.9	33.6

廃糖蜜の粘度低減

廃糖蜜に純水を添加して粘度を測定した結果を図 2-1 に示す。希釈率 1.05 の場合は $6.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度で、希釈率 1.5 まで希釈すると $0.042 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 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廃糖蜜の粘性は大きく低下することがわかった。純水を添加して遠心分離すると図 2-2 に示すように清澄液と固形分に分かれ、その中間にガム状成分が生成する。このガム状成分は容易に水に溶解し、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る。一方、ガム状成分を集めて粘度を測定したところ $72 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (298 K) の高い値を示し、この成分が廃糖蜜の粘性に影響すると考えられた。また固形分は洗浄・乾固させることで、図 2-3 に示すような石灰石のような状態で回収され、硬質の物質を得た。

次に廃糖蜜を温浴中で加温し、粘度を測定した結果を図 2-4 に示す。廃糖蜜を 318 K にしたとき $9.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度であったものが温度を上げていくと粘度低下していき、338 K のとき $2.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ まで低下した。このとき廃糖蜜を希釈した場合のように廃糖蜜が層分離することはなく、ガム状成分は得られなかった。ガム状成分が分離されない状態で粘度低下した理由は、廃糖蜜中の糖類などが加熱によって粘度低下したためと考えられる。希釈率 1.05 の時に相当する粘度を得るためには 328 K までの加熱を要することがわかった。

希釈による粘度低減と加温による粘度低減を比較した場合、希釈による粘度低減では、固形分とガム状成分を分離できることに加え、投入エネルギーは加温よりも格段に小さい。そこで廃糖蜜の粘度低減方法としては、希釈が有効であると判断した。工業的にハンドリングが容易な粘度が簡単に得られ、調整しやすい 1.5 倍希釈を選定した。

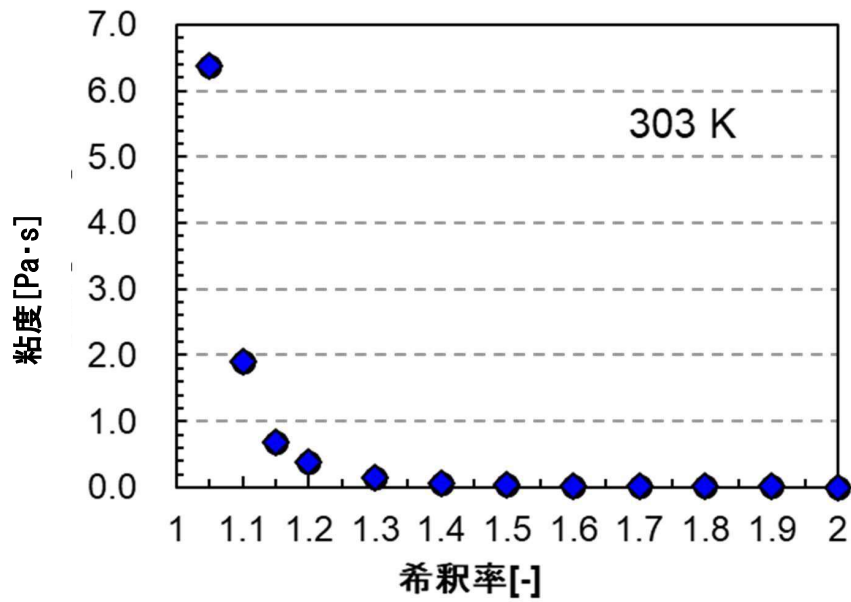


図 2-1 廃糖蜜の希釈率と粘度の関係

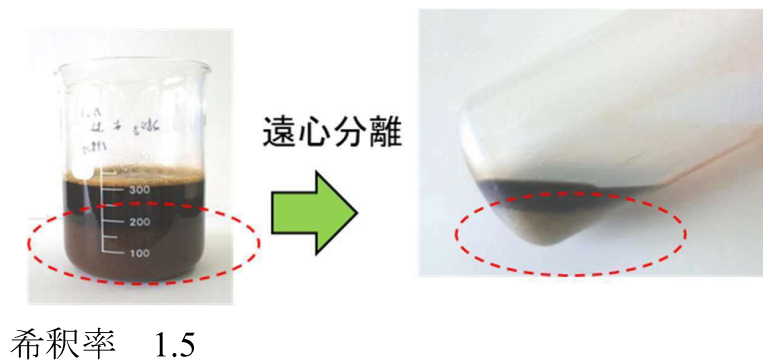


図 2-2 廃糖蜜希釈後に発生した層分離

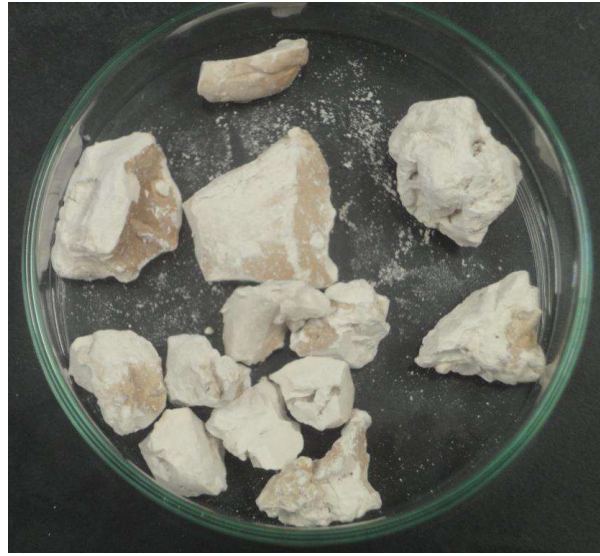


図 2-3 回収した白色固形分

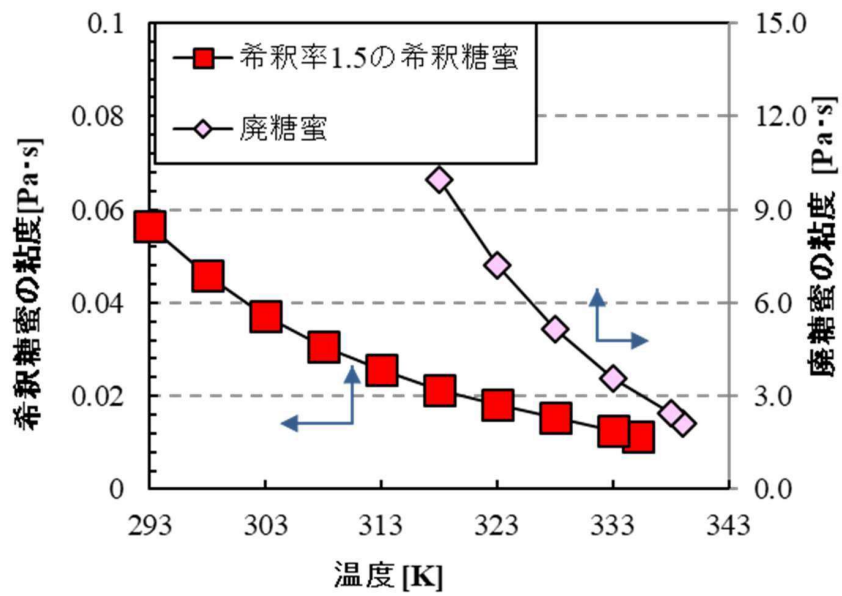


図 2-4 廃糖蜜の温度と粘度の関係

廃糖蜜の希釈によるカリウム回収

図 2-3 に示す白色固形分を X 線回折により分析した結果を、図 2-5 に示す。得られたスペクトルはシンゲナイト ($\text{CaK}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) のパターンとほぼ一致した。このことから、廃糖蜜からのカリウム回収法として、加水して攪拌、固液分離する方法が確立できると考えた。

また X 線回折のデータで、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おり、生成した固体はシンゲナイトと硫酸カルシウムの混合物であることがわかった。シンゲナイトは土壤栄養の三大要素のカリウムを含んでいることに加え、微量元素であるカルシウムおよび硫酸根で構成されており、塩素などの土壤を酸化する成分を含まないことから固形肥料として有効利用できると考えた。

遠心分離によって、固形分と希釈糖蜜とを分離し、希釈糖蜜中のカリウム濃度をイオンクロマトグラフにて測定した。その結果、希釈糖蜜中のカリウム濃度は 5.1% であることがわかり、希釈糖蜜の重量を乗することで、希釈糖蜜中のカリウム量を求められる。希釈糖蜜の実測値は 88.2 g であったため、 $(88.2 \times 0.051) = 4.5\text{g}$ がカリウム量である。つまり $6.6 - 4.5 = 2.1\text{ g}$ のカリウムが固形分つまりシンゲナイトとして回収できたことがわかった。これは廃糖蜜を基準とした場合、 $(2.1 / 6.6) \times 100 = 32\%$ に相当する。

希釈によって生成したシンゲナイトだけで、廃糖蜜中の 32% のカリウムを回収することができた。ここで希釈廃糖蜜に残存するカリウムをさらに回収する方法として、希釈糖蜜に Ca^{2+} と SO_4^{2-} を添加し、シンゲナイトの生成量の増大とカリウムの回収率を高められると考えた。

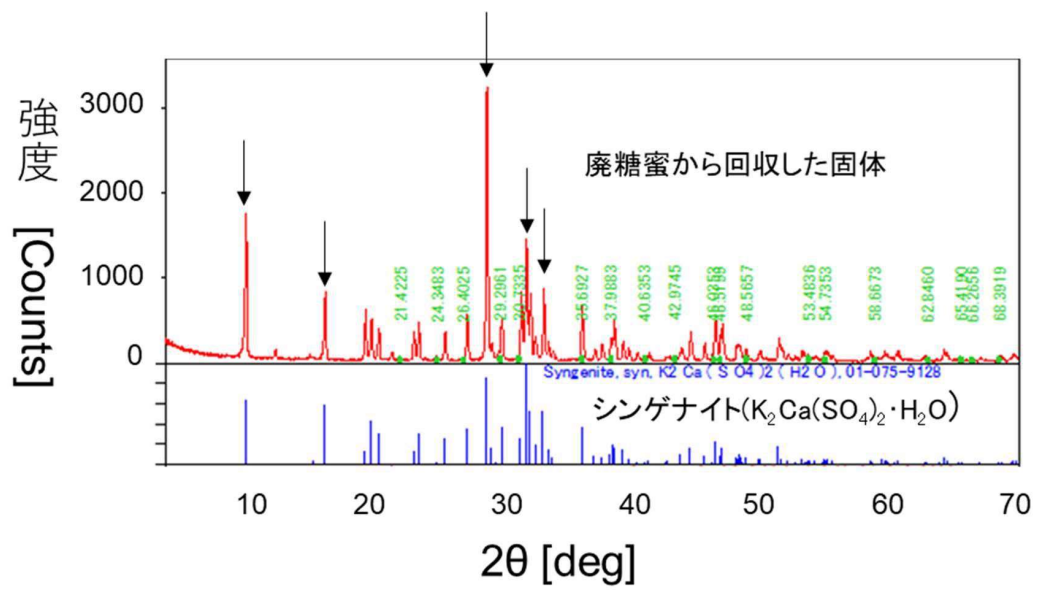


図 2-5 白色固形分とシンゲナイトのX線回折分析結果

カルシウム塩と硫酸の添加によるシンゲナイト生成の促進

シンゲナイトは化学式から、K:2 mol に対して、Ca:1 mol、SO₄が 2 mol で構成されている。原料の廃糖蜜によって初期の K 濃度は変わるものの、今回サンプリングした 8 工場の廃糖蜜ではその平均値は 6.0%であった。このとき廃糖蜜 100 g 中のカリウムのモルは、6/39.1=0.15 mol である。1.5 倍希釈によって濃度は 0.1 mol になり、これに対応する Ca²⁺は 0.2 mol、SO₄²⁻は 0.2 mol であった。モル比によって求められた Ca²⁺および SO₄²⁻の量を十分に満たす量を添加して、実際にシンゲナイトが生成されるかを試験した。

カルシウム源として、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウムそして硫酸を単独で添加した。その結果、新たな固形分の生成は見られなかった。そこで、酢酸カルシウムと硫酸を同時に添加したところ、単独で添加したときと大きく異なり、沈殿が生成した。

カルシウム塩と硫酸の同時添加によって固形分が増加した理由として、硫酸の存在によりカルシウム塩中の Ca²⁺、希釈糖蜜中の K⁺が SO₄²⁻と結びつき、硫酸カルシウムと溶解度の近いシンゲナイトの状態になることで、溶解度が低下したためと考えられる。カリウムの回収率を最大にする最適なカルシウム塩を選ぶために、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウムの各カルシウム塩を生成したシンゲナイト量を評価出来るように同量の 2.5 g ずつ添加した。E 工場の糖蜜を使用した理由は、カリウムの含有量が最も高い F 工場の糖蜜の入手量がわずかであったためである。

表 2-3 に、回収した固形分と液体の重量%、固形分中のカリウムと硫酸の濃度を示し、固形物回収率は全重量を 100 としたときの固体重量%と定義する。4 種類のカルシウム塩のうち、塩化カルシウムの添加により最大の固形物回収率が得られた。一方で酸化カルシウム塩では、固形物回収率は約 31% と小さかった。固体中のカリウム濃度については、酢酸カルシウムを使用した場合に固体中のカリウム濃度が最も高くなり、塩化カルシウムでは固形分中のカリウム濃度が最も低くなった。また試験に使用したカルシウム塩の中で炭酸カルシウムについては、図 2-6 に示すように硫酸添加後に発泡してしまい、固形分および液部の回収が不可能であったため、回収率を求めることができなかった。

したがってカリウムの回収率を考慮すると、酢酸カルシウムの方が塩化カル

シウムよりも優れることがわかった。以降の試験ではシンゲナイトの効果的な回収方法について詳細な検討を行うにあたり、酢酸カルシウムを用いた。カルシウム塩の種類によって回収率が異なる理由は未解明である。

表 2-3 希釈糖蜜に Ca 塩および硫酸を添加した後の固体中の残存カリウムおよび硫酸塩の含有割合に及ぼす塩の種類の影響

Ca塩の種類	固体分率	液分率	固体中のカリウム [%]	固体中の硫酸 [%]
CaO	31	69	9.6	8.8
Ca(CH ₃ COO) ₂	32	68	12.0	7.8
CaCl ₂	40	60	7.2	6.3



図 2-6 炭酸カルシウムおよび硫酸を添加した際の発泡の生成

カリウムを最大回収するための酢酸カルシウムおよび硫酸の添加量について

シンゲナイト生成によってカリウム回収率を最大化する酢酸カルシウムと硫酸の量を、等重量添加する試験方法で検討した。図 2-7(a)は横軸に硫酸と酢酸カルシウムの添加物総量を、縦軸に廃糖蜜からのカリウム回収率を示している。プロットされた値は B 工場および E 工場で互いに近く、カリウムの回収率に対するカリウム濃度の影響はほとんどないことがわかった。硫酸および酢酸カルシウムの添加量が増加するに従いカリウム回収率も高まり、添加物総量が 8 g の時に最大となった。これは、廃糖蜜中の SO_4^{2-} 以外のアニオンが K^+ のカウンターイオンとして働くため、それ以上希釈糖蜜中のカリウムを抜き出すことができなかったためと考えられる。

一方、図 2-7(b)は硫酸および酢酸カルシウムを添加、攪拌してからの静置時間をシンゲナイト生成のための反応時間として、静置時間を 2 時間または 5 時間に変更した際のカリウム回収率の差を比較したものである。このグラフから、静置時間を 2 時間から 5 時間に延ばしても、カリウムの回収率に変化は見られず、攪拌してからの静置時間は 2 時間で十分であることがわかった。

また、図 2-7(c)は横軸に硫酸および酢酸カルシウムの添加物総量、左縦軸にカリウム回収率、右縦軸に液中の糖の損失率 (= 固形部への糖の持ち込み率) を示している。このグラフから、硫酸および酢酸カルシウムの添加によるカリウム回収率と糖の持ち込み率は、トレードオフの関係であることがわかる。糖の固形部への持ち込みはシンゲナイトを固形肥料として利用する際の阻害要因となるため、酢酸カルシウムおよび硫酸の添加によってシンゲナイトを生成する際には、シンゲナイトへの持ち込み糖量と回収するカリウムのバランスを考慮する必要があり、6 g 以上の硫酸、酢酸カルシウムの添加は糖の持ち込みの面でマイナスであることがわかった。以上の結果から、シンゲナイトへの糖の持ち込みを抑えつつ、カリウムを多く回収するためには、硫酸および酢酸カルシウムの添加物総量を 12 g より少なくする必要があることがわかった。したがって、適正な添加総量を 8~12 g の範囲に設定することが望ましい。

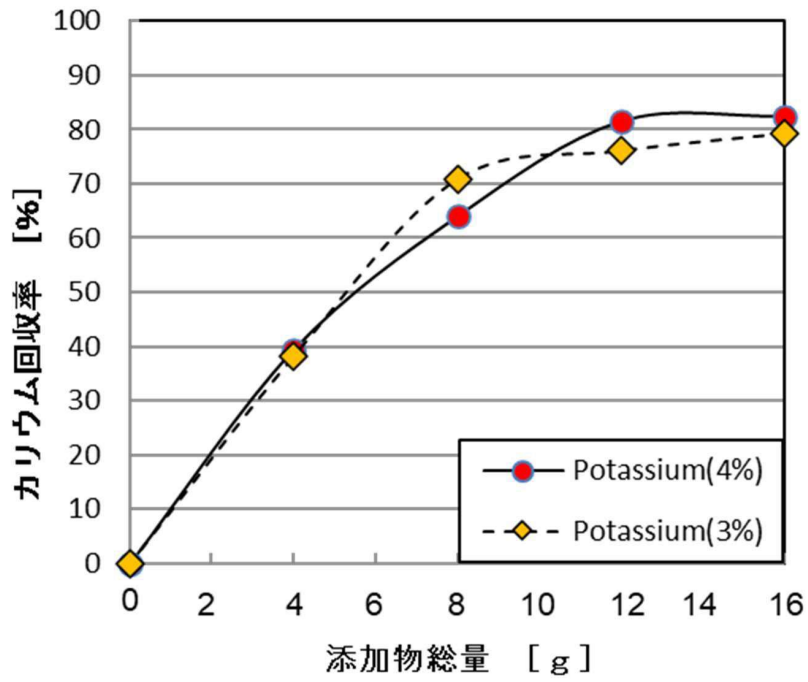


図2-7(a) 希釈糖蜜のカリウム濃度の違いとカリウム回収率の比較

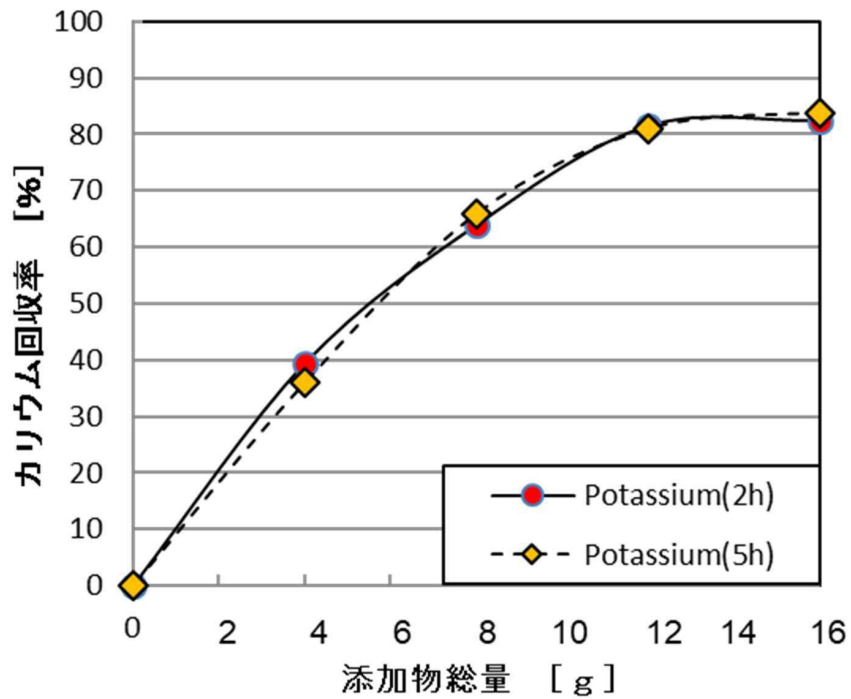


図2-7(b) 静置時間とカリウム回収率の関係

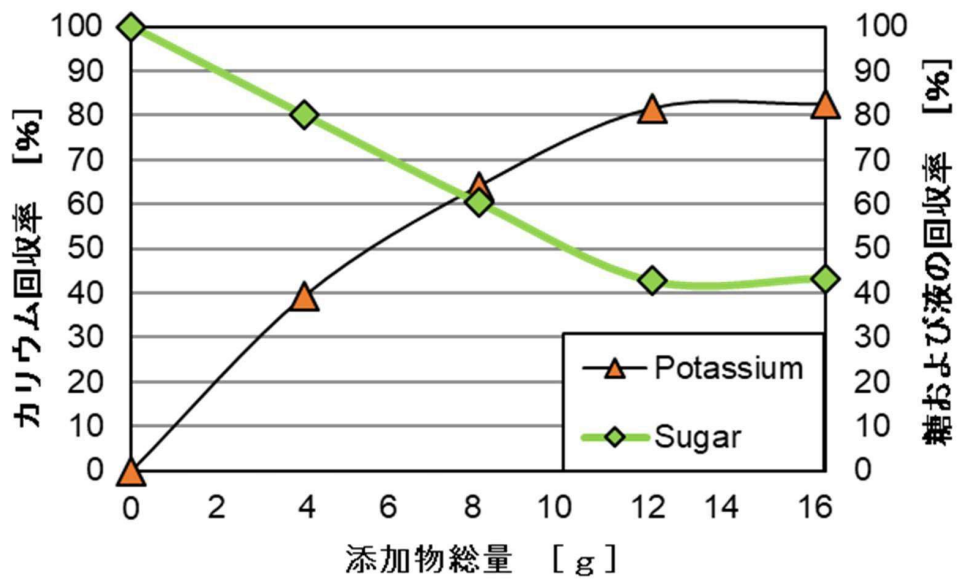


図 2 - 7 (c) 添加物総量とカリウム，糖の回収率の関係

二段階のシンゲナイト生成による廃糖蜜中のカリウム回収の最大化

廃糖蜜からカリウムを含むシンゲナイトを多く生成するためには、一段階目に廃糖蜜の希釈によって沈殿物を生成させ、二段階目に酢酸カルシウムおよび硫酸を加えることによって沈殿物を生成する二段階のシンゲナイト生成法が有効であることがわかった。この方法のことを本論文では二段階沈殿法と呼ぶ。

図2-8は、糖蜜からのカリウム回収のために提案した二段階沈殿法のプロセス模式図と操作の結果である。点線または破線で囲まれた包絡線は、各沈殿ステップを示す。カリウムを6.6 g含む工場Eの廃糖蜜100 gを試験した場合についての値を示した。前述したように希釈率1.5で希釈すると、2.1 gのカリウムを含む固体が沈殿し、4.5 gのカリウムを含む液体が得られた。液体クロマトグラフの分析結果から、カリウム量は(2-3)で示す式で求められる。

$$\begin{aligned} & (\text{廃糖蜜もしくは希釈糖蜜重量}) \times (\text{イオンクロマトグラフで得たカリウム濃度}) \\ & = (\text{廃糖蜜もしくは希釈糖蜜中のカリウム量}) \quad (2-3) \end{aligned}$$

この式から廃糖蜜中のカリウム量は、 $100 \text{ g} \times 0.066 = 6.6 \text{ g}$ と求められる。また希釈、固液分離後の希釈糖蜜のカリウム量は $87.6 \text{ g} \times 0.051 = 4.47 \text{ g}$ と求められる。つまり $6.6 \text{ g} - 4.5 \text{ g} = 2.1 \text{ g}$ が沈殿で回収したカリウム量となる。この液体に、酢酸カルシウムと硫酸を前節で述べた希釈糖蜜の4 wt%ずつ加え、シンゲナイト沈殿の生成を促進させた。この2回目の沈殿でカリウムを2.8 g含むシンゲナイトが得られた。上記と同様の方法でカリウム量を計算すると、希釈糖蜜中のカリウム量が4.47 g、酢酸カルシウムおよび硫酸添加後、固液分離後の液中のカリウム量が $40.6 \text{ g} \times 0.042 = 1.7 \text{ g}$ と求められる。つまり硫酸と酢酸カルシウムの添加でシンゲナイトとして回収したカリウム量は、 $4.47 \text{ g} - 1.7 \text{ g} = 2.8 \text{ g}$ となる。

各段階で沈殿として得られた2つの固体シンゲナイトの重量を合算したところ、シンゲナイト中のカリウムの総重量は4.9 gだった。これを式(2-4)に代入すると、78%ものカリウムがシンゲナイトとして回収できたことが示され、二段階沈殿法がカリウム回収に有効であることが証明された。

$$\begin{aligned} & (\text{回収したカリウム量}) / (\text{廃糖蜜中のカリウム量}) \times 100 \\ & = (\text{カリウム回収率}) \quad (2-4) \end{aligned}$$

回収したシンゲナイトの肥料としての品質を調べるため、図 2-3 に示した固体の溶解試験を行った。その結果、溶解液中のカリウム濃度は、粗カリ塩肥料の水溶性カリウムの基準値（農林水産省 2022 年⁵⁾）である 30%を超えた。このことから、回収されたシンゲナイトは、肥料として十分な品質であることが証明された。このことは、今回提案したカリウムの資源循環プロセスの強みを示している。

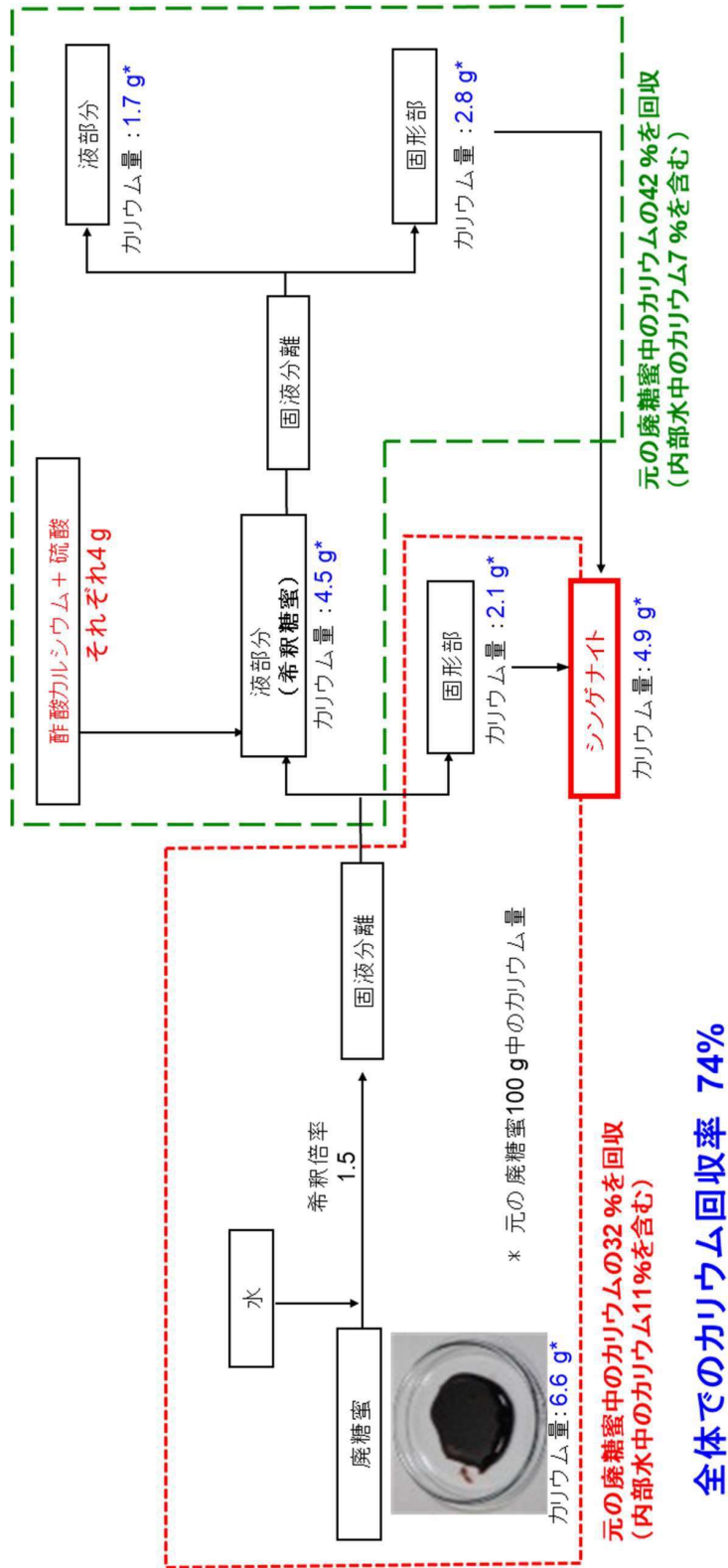


図 2-8 二段階沈殿法によるカリウム回収結果

8つの製糖工場およびインドネシア産廃糖蜜からのシンゲナイト回収

二段階沈殿法を B、E 工場だけでなく分析した全ての工場の廃糖蜜を使用してシンゲナイト生成試験を行い、表 2-4 の結果を得た。

全てのカリウム回収率は 70%を超えた。組成の異なる原料を用いても高い回収率が得られたことは、この手法の汎用性が極めて高いことを示している。

開発した手法の汎用性をさらに検討するために、インドネシア産の廃糖蜜を原料としたカリウム回収試験を行った。この廃糖蜜の初期カリウム濃度は 2.3%であった。二段階沈殿法によりカリウム回収率は 83%に達し、我が国の廃糖蜜よりも高い回収率を達成できた。

この手法を成功させる条件は、廃糖蜜がカリウム、カルシウム、硫酸イオンを含むことと、酢酸カルシウムと硫酸という汎用的な試薬を添加できることであり、世界中のどの地域であつても実施における困難はない。このことは、開発した手法を全世界に向けて展開できる可能性を示している。残された課題があるならば、二段階目での固液分離後の液部分に未回収のショ糖分が残っていることである。この液は硫酸添加により pH が低下しているため、さらなるショ糖回収を困難にしている。

表 2-4 8つの廃糖蜜に対する二段階沈殿法の適用結果

工場	A	B	C	D	E	F	G	H
カリウム 回収率 [%]	70.4	70.3	71.9	71.2	72.0	71.9	71.3	70.1

2-4 結言

鹿児島県および沖縄県の8つの製糖工場から入手した廃糖蜜の成分組成を分析によって示した。その結果、鹿児島および沖縄県の廃糖蜜に以下の特徴を見出した。

- ① 40 wt%以上が糖類であり、製糖工場の製糖歩留をさらに向上するための糖回収源として利用可能である。
- ② イオンの中で最大の重量割合をカリウムが占め、工場毎の濃度のばらつきも小さかった。そのためカリウム源として廃糖蜜が有望であることが示唆された。
- ③ 希釈操作、遠心分離操作により廃糖蜜中の固形分が分離した。分離した固形分のX線回折分析から、固形分の主成分は肥料として利用可能なシンゲナイトであることがわかった。

上記3つの特徴から、カリウムの利用方法としてサトウキビ畑への肥料としての還元を考え、シンゲナイトとしての二段階沈殿法によるカリウム回収法を見出した。二段階沈殿法を検討する中で、以下の知見を得た。

- ④ 廃糖蜜にわずかな加水をするだけで、ハンドリングが容易な粘度まで低減することがわかった。また加温によっても粘度の低減が見られたが、希釈による粘度低減法のほうが、加温よりも投入エネルギーは格段に小さい。
- ⑤ 希釈によって得たシンゲナイトおよび硫酸・酢酸カルシウムの添加で得たシンゲナイトを合わせて、廃糖蜜に含まれるカリウムの70%以上を回収することができた。
- ⑥ 希釈と硫酸・酢酸カルシウムの添加によるシンゲナイト二段階沈殿法は国内のサトウキビ廃糖蜜に適用できるだけでなく、インドネシアの廃糖蜜でも80%以上のカリウム回収率を得られた。

(参考文献)

- 1) 農林水産省、2022、国内資源の肥料活用促進、
https://www.maff.go.jp/j/seisan/sien/sizai/s_hiryu/jigyo.html
- 2) 川満芳信・永江哲也・野原江利子・上原正実・渡嘉敷義浩・川中岳志・浅沼康清 2000. サトウキビの糖度向上に関する作物，土壤，生産システム学的研究 第3報. カリ過剰がサトウキビの糖度を抑制するプロセスの解明. 日本作物学会紀事, 69 (別1号), 12-13.
- 3) Anish, P., Bhishma, R.D., Swodesh, R., 2019, Effect of Molasses and Organic Fertilizer in Soil fertility and Yield of Spinach in Khotang, Nepal., *International Journal of Applied Sciences and Biotechnology*, Vol 7(1): 49-53.
DOI:10.3126/ijasbt.v7i1.23301
- 4) Cintya, A.C., Janaina, P.E., Jorge, E.C., Julia, F.U.M., Carmem, S.F., 2013, Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use., *Waste Management*, Vol33(12): 2752-2761. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.09.005.
- 5) 農林水産省告示第 302 号、2022、肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件

第3章 廃糖蜜からのショ糖回収

3-1 緒言

序論にて述べたように廃糖蜜の60%は糖類であり、そのうち50%以上つまり廃糖蜜中の30%以上がショ糖である。これほどの高いショ糖に着目して、廃糖蜜はこれまで飼料や発酵原料として使用されてきた。製糖では歩留まりを高めるために、サトウキビから回収できるショ糖を可能な限り回収するのが一般的である。そのため、廃糖蜜からショ糖を純粋な形で回収し、ショ糖回収率の向上に寄与できる技術が求められている。

古くから廃糖蜜中のショ糖を分離・回収する研究は行われてきた。表3-1に過去の研究例で示された手法であるA：ステフェン脱糖法、B：イオン交換法、C：膜分離法、D：溶媒抽出法についてまとめた^{1~12)}。溶媒抽出法について実用化例はないが、ステフェン脱糖法、イオン交換法、膜分離法はいずれも90%以上の高いショ糖回収率を実現している。一方で大量の希釈水を要すること、強アルカリの廃液や塩濃度の高い廃液が発生することが課題であった。また溶媒抽出法の場合、先行研究で使用されてきた溶媒はベンゼン、メタノールや氷酢酸など一般的に食品用途で使用されないものであった。本研究では、廃糖蜜から回収したショ糖をそのまま製糖工程に還元することを目的としており、食品に適用可能な溶媒でショ糖を回収することが必要不可欠である。

そこで本研究では、廃糖蜜の希釈倍率を抑えつつ、簡便な操作でショ糖を回収する方法について、実用化事例が報告されていない溶媒抽出法に着目し研究を進めた。

表 3-1 既存のシヨ糖回収方法の比較

	実用化の有無	シヨ糖の回収率	加熱・冷却の有無	糖蜜の希釈倍率	消耗資材の有無	サトウキビ廃糖蜜への適用	安全性・廃液関係	簡便さ
A	国内外で実用化済	最大91%	冷却が必要不可欠	4倍希釈 (サッカレートをさらに2倍希釈)	多量の消石灰、生石灰、CO2ガスが必要	還元糖がサッカレートを破壊するため適用なし	サッカレートを廃液(強アルカリ)が発生	操作が煩雑
B	実用化事例は存在	最大90%	必須ではない(冷却により、イオン成分が固形化する報告)		イオン交換樹脂の交換	適用事例あり(鹿児島県内では喜界島)	シヨ糖分離後の塩濃度の高い廃液	簡便
C	Bと併用で実用化	最大90%	必須ではない	2.3倍~12倍	膜の交換	試験事例多数有り	シヨ糖分離後の塩濃度の高い廃液	簡便
D	実用化事例はない	FRIEDRICHとRAJTORA法で最大80%	加熱すると効果上がる事例あり	希釈の詳細情報なし	使用する溶剤	適用されたかは不明だが、適用可能	有機溶剤による安全性の担保の厳しさ	簡便

3-2 実験方法

供試試料および試薬

試験で使用する廃糖蜜は第 2 章で分析した廃糖蜜のうち糖分含有量がもっとも大きかった E 工場のもを使用した。また有機溶媒のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、アセトニトリルおよびシヨ糖はすべて富士フィルム和光純薬製の試薬特級を使用した。

シヨ糖の有機溶媒への溶解度試験

有機溶媒に対するシヨ糖の溶解度の測定は、各有機溶媒 10 mL を試験管に取り、1.0 g のシヨ糖を溶媒に添加して行った。上下式の振とう機 (MW-SRH、宮本理研工業製) を用いて室温で 24 時間混合した後静置して、未溶解のシヨ糖結晶を沈殿させた後、ろ過して上澄み液を糖分析した。上澄み液を孔径 0.22 μm のメチルセルロース樹脂製フィルター (TORAST Disk Syringe Filter) で濾過し、イオンクロマトグラフ DX500 (日本ダイオネクス社製) でシヨ糖濃度を測定した。移動相には 100 mM 水酸化ナトリウム水溶液を用い、CarboPacPA-1 カラムを使用した。

希釈糖蜜からのシヨ糖抽出試験

エタノールと希釈糖蜜の間での糖の分配を調べるために、バッチ抽出を行った。図 3-1 に示すように、前章で設定した希釈率 1.5 倍 (水分 50%) の希釈糖蜜

を試験管に 2 mL 採取した後、エタノール 8 mL を 2 相の界面を保ちながらゆっくりと注いだ。上下の振とうによって激しく攪拌もしくはタッピング後、所定の時間静置し、エタノールと希釈糖蜜の間に形成された白濁状態の第三層を観察した。

また第三層の体積が希釈糖蜜の水分量で変化するかを確認するため、廃糖蜜の希釈率を変化させ、水分 21% (希釈率 0) ~60% (希釈率 2) に調整した。この希釈糖蜜を使ってタッピングを用いた第三層形成試験を行い、各層の体積および第三層中のショ糖濃度を測定した。

さらに採取したサンプルをマイクロスコープ (RX-100、ハイロックス社製) による顕微鏡観察を 250 倍で行うとともに、第三層回収液を凍結乾燥機で乾固したものを表 3-1 に示す条件で FT-IR (IR4700、日本分光製) 分析した。比較対照として試薬特級のショ糖結晶 (富士フィルム和光純薬製) を使用した。またデータベースには BIO-RAD 社の BIO-RAD Laboratories Information Division を使用した。

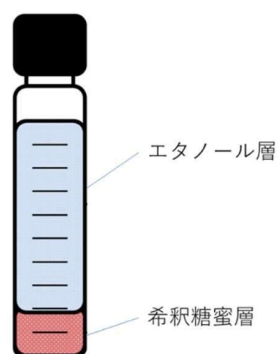


図 3-1 エタノールと希釈糖蜜間でのショ糖の抽出操作

表 3-1 FT-IR の測定条件

測定方法	ATR 法 (Diamond/ZnSe, 1 回反射)
検出器	TGS 検出器
測定波数	4000~650 cm^{-1}
分解能	4 cm^{-1}
積算回数	32

ビーカー試験による糖回収の検討

250 mL のトールビーカーを用いて試験管試験のスケールアップを試みた。トールビーカーに投入した希釈糖蜜とエタノールの界面をタッピングにより攪拌することは困難である。そのため、マグネチックスターラーまたは攪拌翼による希釈糖蜜の攪拌を検討した。また攪拌条件を検討するため翼として、図 3-2 のような形状を持つ A (プロペラ)、B (パドル) を用いた。それぞれの特徴として、A は 3 枚羽根で径は 41 mm、高さ 10 mm、B は平板型一枚羽根で、径は 42 mm、高さ 30 mm である。攪拌用のモーターにスリーワンモーター (HEIDON 製) を用いて、回転数および回転方法を種々に設定して試験を行った。

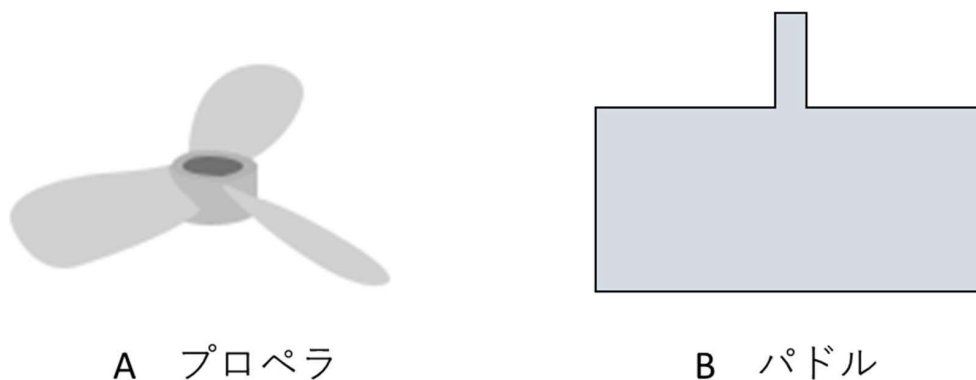


図 3-2 検討した攪拌翼形状

ビーカー試験にスケールアップした際のショ糖回収装置

図 3-3 は希釈糖蜜からショ糖を回収するビーカー規模の装置概略図である。250 mL のガラス製トールビーカーを基とした装置に希釈糖蜜 50 mL を入れ、エタノールと希釈糖蜜の界面が水平になるように注意しながら、ガラスノズルからエタノールをビーカーに連続的に加えた。表 3-2 に示す条件で操作し、第三層の形成について観察を行った。また回収した層のショ糖濃度を HPLC によって測定した。

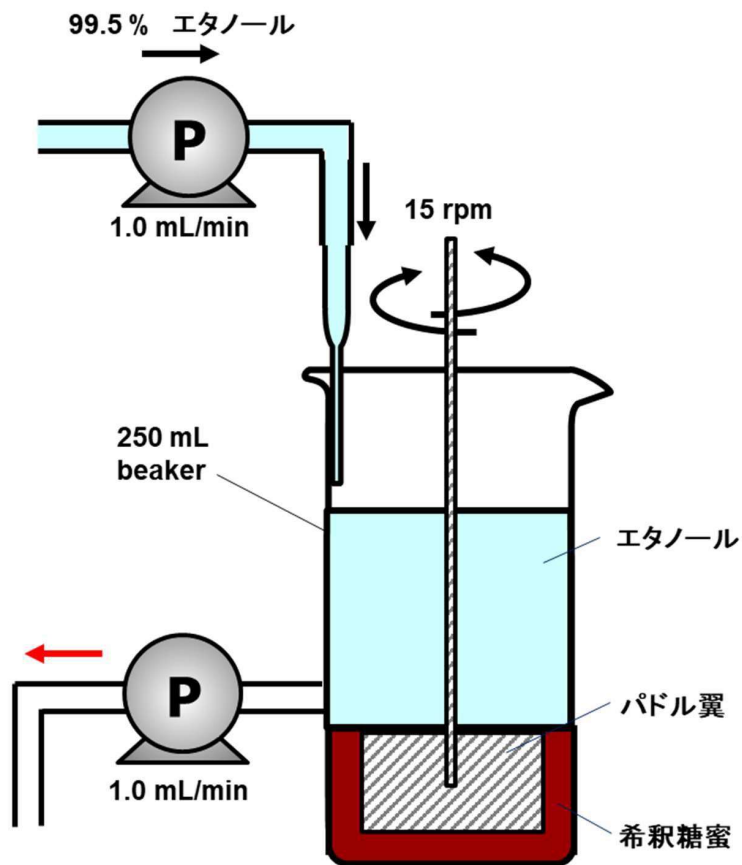


図 3-3 ビーカー試験装置概略図

表 3-2 試験装置の操作条件

攪拌速度	15 rpm (5 秒おきに反転)
第三層拔出速度	1.0 mL/min
希釈糖蜜循環速度	3.0 mL/min
操作時間	2 時間

第三層の体積を大きくするためのシヨ糖回収装置

第三層の体積を増やすことをねらい、図 3-3 の装置を図 3-4 のものに修正した。変更点は、希釈糖蜜を循環させるポンプを導入した点と、希釈糖蜜をノズルでエタノール層中に導入した点である。

希釈糖蜜の循環速度を決定するために、循環速度を 1.0, 3.0, 5.0 mL/min に変更し、表 3-3 の条件で試験した。希釈糖蜜の循環は希釈糖蜜層下部からポンプを用いて希釈糖蜜を抜き出し、第三層の上端に設置するガラスノズルの先端から希釈糖蜜を希釈糖蜜層の上層に戻す方法を用いた。ガラスノズルの位置が第三層の形成に及ぼす影響を調べるため、ノズルの先端の位置を変更して第三層形成の様子を経時変化を観察した。また第三層をポンプを用いて採取し、HPLC によってシヨ糖濃度を測定した。

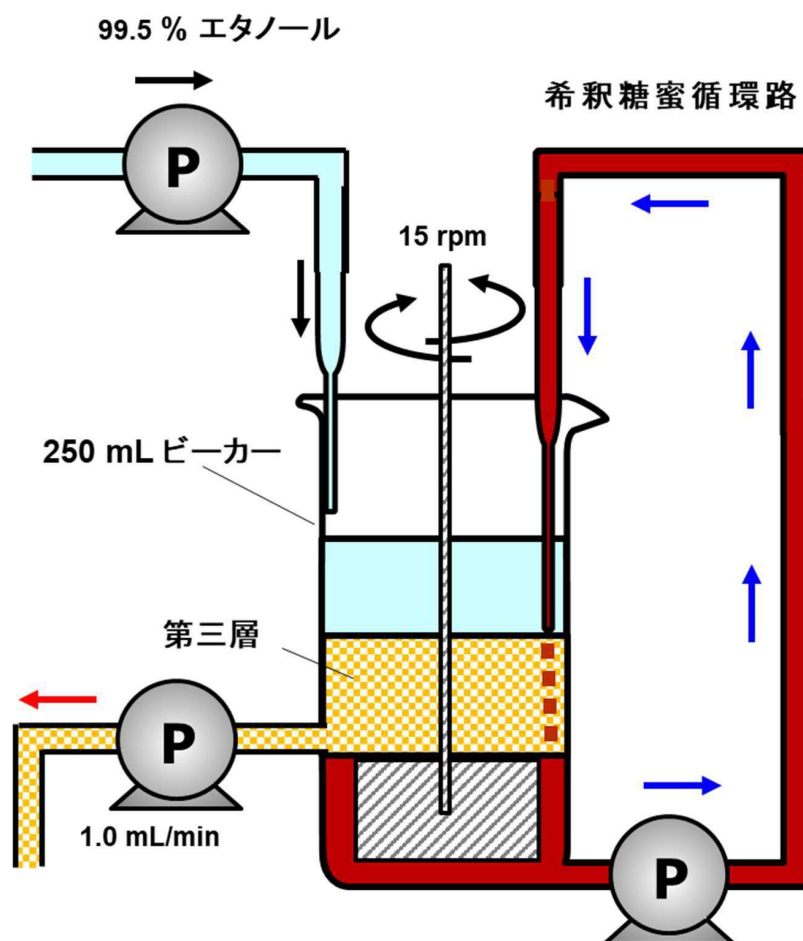


図 3-4 改良したビーカー試験装置概略図

表 3-3 改造試験装置の操作条件

攪拌速度	15 rpm (5 秒おきに反転)
第三層拔出速度	1.0 mL/min
希釈糖蜜循環速度	3.0 mL/min
操作時間	2 時間

第三層における物質移動の調査

前項の装置において、希釈糖蜜から第三層への物質移動を理解することは、廃糖蜜からショ糖を回収するプロセスを構築・効率化する上で非常に大切である。そこで第三層の成長を経時観察するとともに、第三層中の成分の濃度変化を測定した。また前項の装置を使ったショ糖回収試験において、所定の時間に図 3-5 に示す第三層中の三つの異なる位置でサンプルを採取して成分濃度の経時変化を観察した。また、測定された濃度分布の経時変化に基づいて、希釈糖蜜から第三層へのショ糖の物質移動に関する検討を行った。

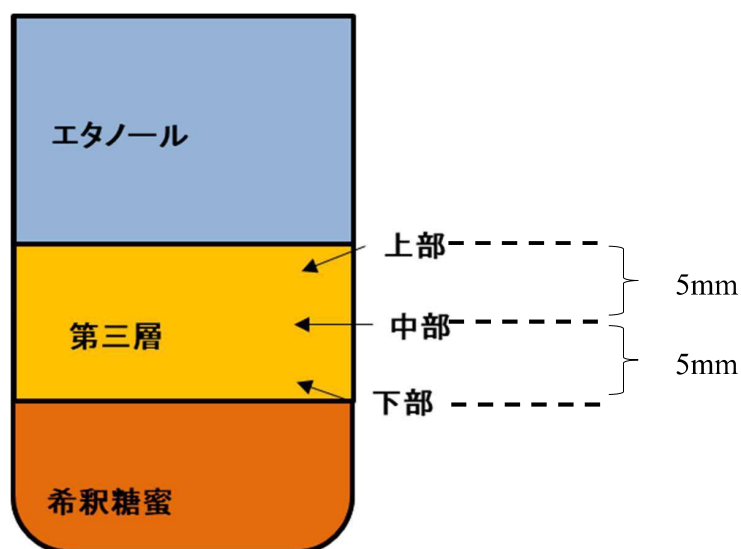


図 3-5 第三層中のサンプリング位置

成分解析

回収した第三層に含まれているエタノールをエバポレーター（R-205、日本ビュッヒ製）で分離した後、ショ糖を含む固形残渣を凍結乾燥機（FDU-1000、EYELA 製）で乾固させ重量を測定した。乾固したサンプルの一部を超純水により溶解し、0.45 μm のメンブレンフィルターに通して、イオンクロマトグラフ（DX-500, Dionex 社製）によりショ糖濃度を測定した。回収した第三層の水分含量はカールフィッシャー（京都電子製作所）の電流法、カリウムイオン濃度はイオンクロマトグラフィー（IC-1600/IC-2100, Dionex 社製）で分析した。

回収したショ糖重量は、式（3-1）で示すようにイオンクロマトグラフ分析で得られたショ糖濃度に分析に使用した溶解液量を乗じ、ショ糖量を算出したのちに、乾燥重量にショ糖量を乗じて求めた。カリウム量も同様の方法で算出した。

$$\begin{aligned} & (\text{分析したショ糖濃度}) \times (\text{乾固物を溶解した液量}) \times (\text{乾固物重量}) \\ = & (\text{回収したショ糖重量}) \qquad \qquad \qquad (3-1) \end{aligned}$$

3-3 結果および考察

シヨ糖の有機溶媒への溶解度試験

表 3-4 に、6 種の有機溶媒を用いたシヨ糖溶解試験の結果を示す。今回使用した 6 種類の溶媒の中で、シヨ糖の溶解度はメタノールが 1.4×10^{-1} mmol と最も高く、次いでエタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノールの順であり、この順序は溶媒の極性にしたがって、極性が高いほど溶解度が高くなった。アセトニトリルに対する溶解度は、他の溶媒に対して非常に低かった。シヨ糖の分子構造を図 3-6 に示す。シヨ糖が水に溶解するメカニズムは、シヨ糖の極性部位への水和（溶媒和）である。シヨ糖はヒドロキシ基を多数有しており、極性が非常に高い分子である。シヨ糖の溶解に最も有効な極性溶媒は水であるが、今回選定した有機溶媒のうち極性が高い順にシヨ糖が溶解した。これに対し、アセトニトリルの極性は高いものの分子構造中にヒドロキシ基を有しておらず、溶媒和が弱いためシヨ糖の溶解性が低いと考えられる。

一方、有機溶媒へのシヨ糖溶解度について Kononenko ら¹³⁾ は、メタノール、DMSO、ピリジンなどにはシヨ糖の溶解性が高いと報告している。これらの溶媒に関して、回収したシヨ糖利用の目的として考えている食品製造への使用は認められていない。そこで、食品に実用的に利用され、食品工業でも一般的に使用されている溶媒であるエタノールを選択し、以降の実験に使用した。

表 3-4 各種溶媒へのシヨ糖の溶解量の測定値

	MeOH	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	BuOH	MeCN
10mLの溶媒に溶解したシヨ糖モル量 [mmol]	1.4×10^{-1}	1.3×10^{-2}	4.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}

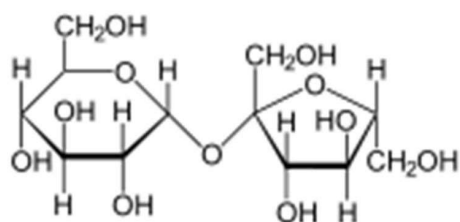


図 3-6 ショ糖の分子構造

希釈糖蜜からのショ糖抽出試験

図 3-7 は、希釈率 1.5 の糖蜜とエタノールの (a) 接触時、(b) 上下振とうによる強い混合後、(c) タッピング後の二相混合物の外観をそれぞれ示している。(a) に示す接触時には、エタノールと希釈糖蜜の間に明確な界面が観察された。この界面は接触した直後には変化が見られなかった。ところが、図 3-8 に示すように時間経過とともに希釈糖蜜の黒色色素に由来すると思われる色が、エタノール層側に移動した。このため希釈糖蜜とエタノールの間で、非常に小さい流束で物質移動が起こっていると考えられる。一方、上下振とうによる強い攪拌を加えた場合には、混合物の濁りは顕著であった。この状態になると、層分離は非常に遅くなり懸濁状態が維持された。またタッピングによる緩やかな攪拌を行うと、エタノール層と希釈糖蜜層の間に第三層が形成されこの状態が維持された。

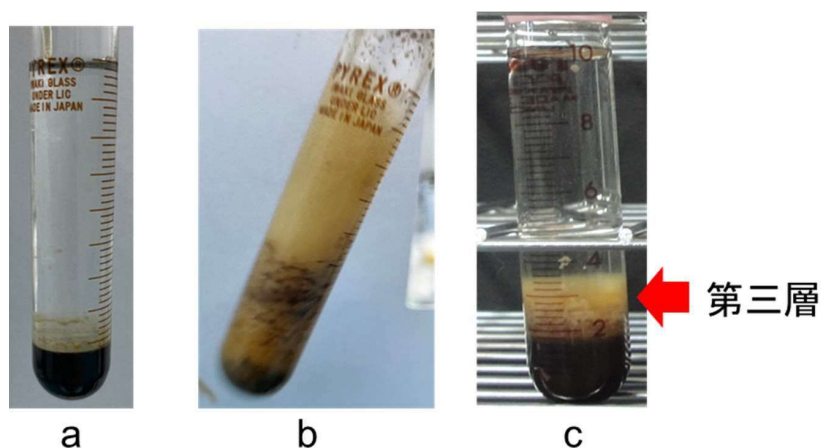


図 3-7 エタノールと希釈糖蜜間でのショ糖抽出試験で観察された外観の変化



図 3-8 エタノールと希釈糖蜜を静置した際の経時変化観察結果

第三層の回収液をマイクロスコープ（RX-100，ハイロックス社製）を使って 250 倍で観察した結果を図 3-9 に示す。第三層中には約 100 μm の微結晶が存在しており、白濁はこの微結晶の存在に起因することがわかった。

この系で微結晶を形成する可能性があるのは糖のみであるため、結晶成分を同定する目的で、FT-IR 測定を試みた。第三層を凍結乾燥機で乾固させたサンプルを FT-IR（日本分光製）で分析した結果を図 3-10（a）に、試薬ショ糖結晶の結果を（b）に示す。（b）と（a）の波形を重ねた（c）を見ると、第三層を乾固させたものがショ糖と同じであった。また、BIO-RAD Laboratories Information Division で相同性を確認したところ、データベースでの照合率が高いことがわかった。

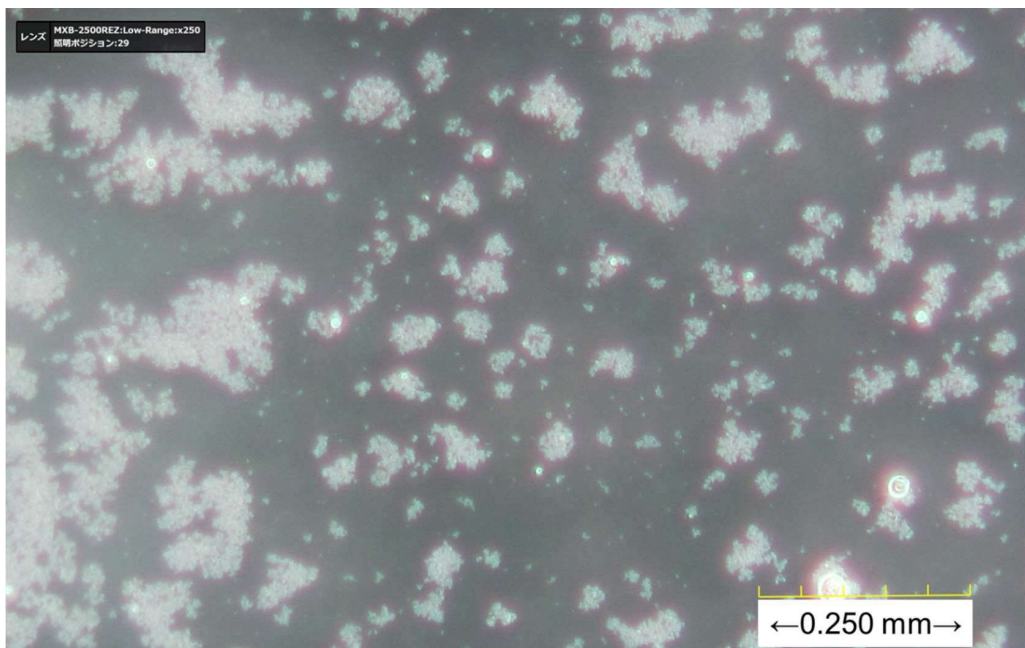


図 3-9 第三層のマイクロスコープ観察画像

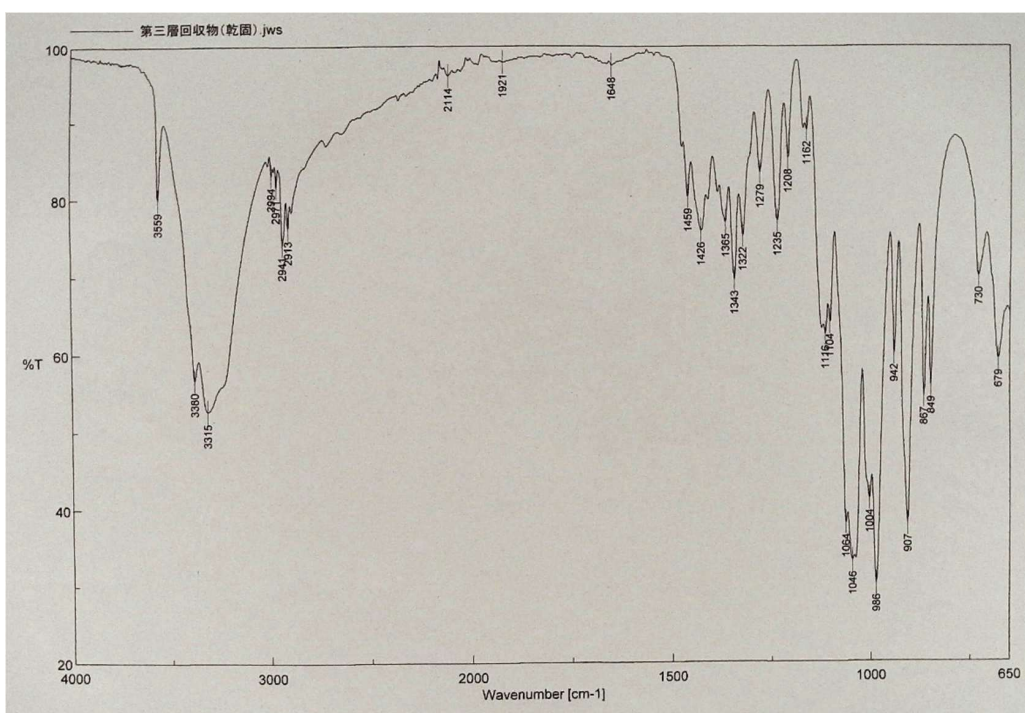


図 3-10(a) 第三層の凍結乾燥物の IR スペクトル

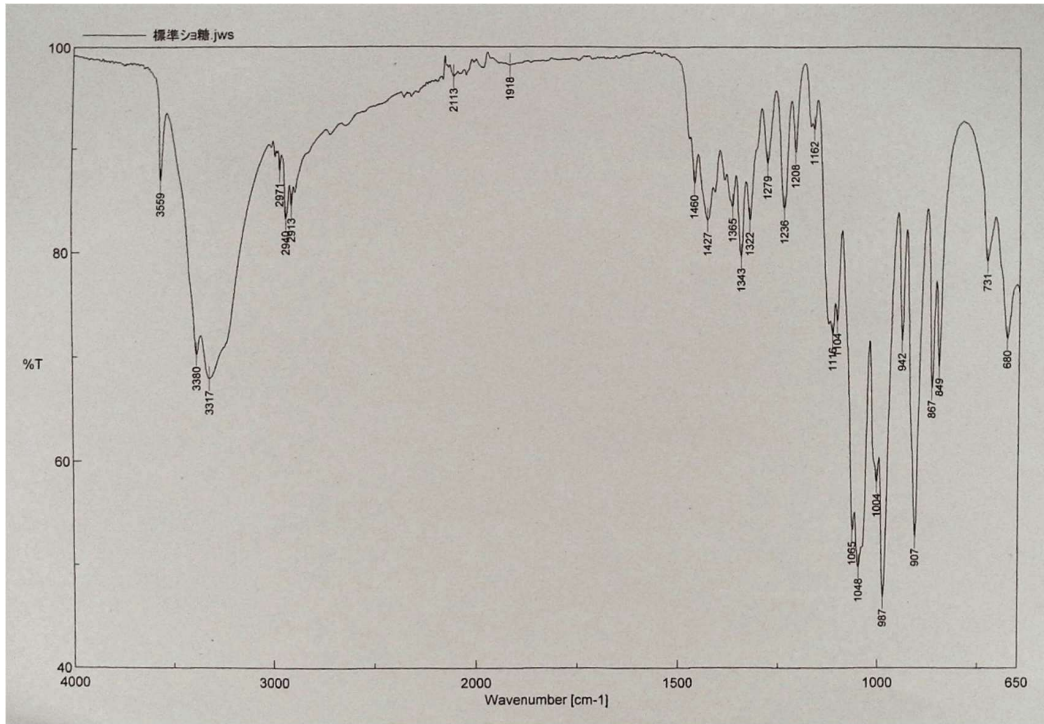


図 3-10(b) ショ糖の IR スペクトル

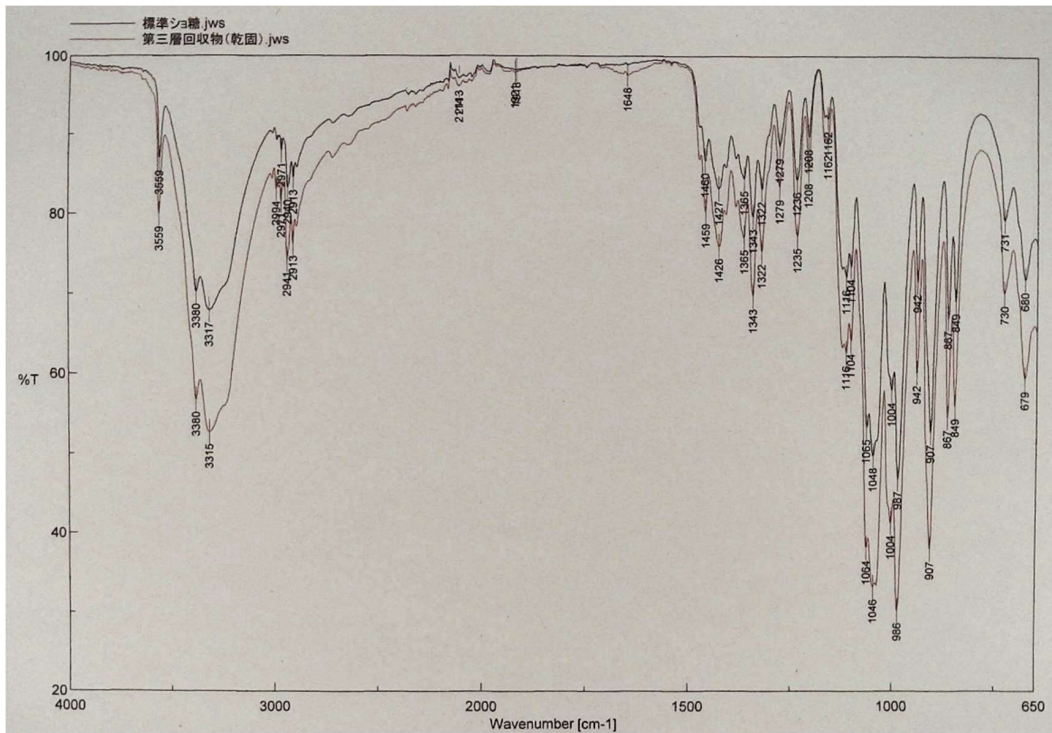


図 3-10(c) (a) と (b) を比較したスペクトル

回収したショ糖の純度および回収率を調べる目的で、第三層から微結晶を含むサンプルを採取し、ショ糖濃度を HPLC によって測定した。第三層のショ糖量は 0.28 mmol であり、第三層の総容量は 1.0 mL であった。ショ糖の重量としては $(342.3) \times (0.28 \times 10^{-3})$ の計算結果から 95.8 mg であった。最初の希釈糖蜜 2.0 mL には 557 mg のショ糖が含まれていた。そのため、ショ糖は穏やかに攪拌しながら希釈糖蜜から第三層に移され、回収率は 45 分間の操作で 17.1% であった。またこのとき回収したショ糖の純度は 75.0% であった。

以上のことから、希釈糖蜜とエタノールを用いるだけで、廃糖蜜から高純度のショ糖を含む白濁の第三層を形成できることがわかった。また第三層に移動したショ糖はエタノールの溶媒除去を行うことなく結晶へと成長した状態で回収できた。すなわち、この方法を用いることで溶媒除去に使用するエネルギーを省くことができる。試験管の攪拌試験において、希釈糖蜜とエタノールの攪拌方法を調整することで、第三層を形成する操作の見込みが立った。

図 3-11 に廃糖蜜からのショ糖回収工程の模式図を示す。これまでの検証結果に基づき 4 工程での操作を構想した。廃糖蜜の希釈工程、希釈糖蜜とエタノールの重層工程、第三層の形成工程、ショ糖結晶の回収工程の 4 工程である。この工程に沿った試験を進めた。

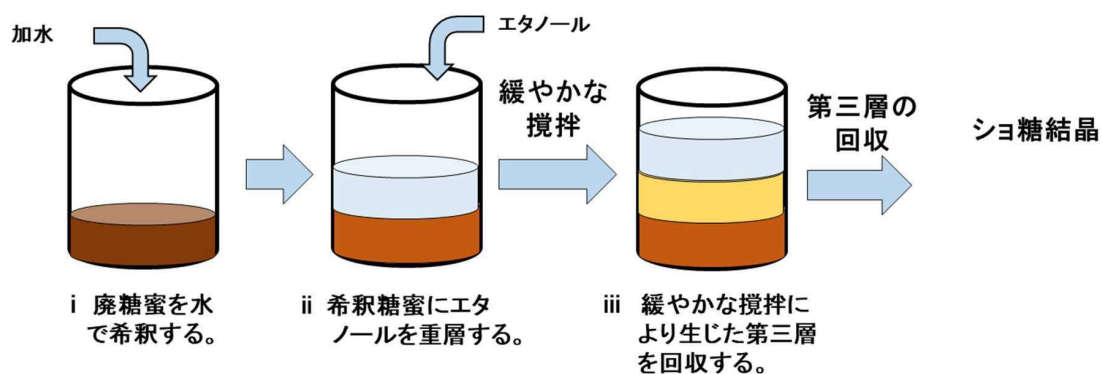


図 3-11 エタノールを使用した廃糖蜜からのショ糖回収工程模式図

ビーカー試験による糖回収の検討

図 3-11 の構想を実現するために、試験管でのショ糖回収試験の結果に基づき、図 3-3 に示すビーカー試験装置を用いて、操作をビーカーレベルまでスケールアップした。エタノールは各ポンプを用いて連続的に供給・排出することとした。

スケールアップにあたり、試験管スケールでのタッピングによる攪拌は現実的ではない。そのため、攪拌装置としてマグネチックスターラーおよび攪拌翼について検討を行った。マグネチックスターラーを使用した攪拌では、用いた装置の最低速度であっても希釈糖蜜層とエタノール層が容易に混合してしまい懸濁状態となった。一方、攪拌翼については、スクリー翼とパドル翼について検討したところ、スクリー翼については 5 rpm でも、マグネチックスターラーと同様に希釈糖蜜とエタノール層の界面が崩れて混合してしまい、第三層を形成できなかった。しかしパドル翼を用いたところ、パドル翼の上端を図 3-12(b)に示すような界面付近に設置することで第三層を形成できた。

パドル翼でかつ (b) の位置のとき以外で第三層が形成されなかった要因としては以下のことが考えられる。まずスクリー翼では、翼の回転時に生成する渦状の流れにより、エタノール層を巻き込みながら攪拌されたため、二つの層が混合してしまったと考えられる。次にパドル翼で (a) のように二つの層をまたぐ形で攪拌した場合は、パドル翼の通過と同時に二つの層の界面を乱す流れが生まれ第三層を形成できなかったと考える。(b) の位置でパドル翼による攪拌を行った場合、タッピングを行ったとき同様に希釈糖蜜層とエタノール層の界面をわずかに乱すだけの攪拌にとどまったため、第三層が上手く形成されたものと考えられる。

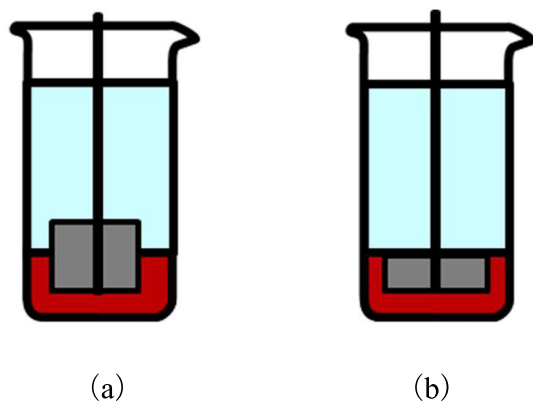


図 3-12 第三層形成のためのパドル翼の位置検討

さらにパドル翼を (b) の位置に設定した場合の回転速度および攪拌方法について検討を行った。パドル翼の回転速度を 5~30 rpm に変更し、さらに単一方向だけではなく 5 秒おきに回転方向を逆にする方法で糖の回収率を確認した。糖の回収率については元の希釈糖蜜中のショ糖量を 100 とした時に、第三層で得られるショ糖量で求めた。図 3-13 に示すように、回転速度では 15 rpm のとき最もショ糖の回収率が高かった。これは回転速度の上昇とともに界面の乱れが激しくなり、15 rpm を超えると混合による第三層内の希釈が生じるためだと考えられる。一方 5 秒おきに回転方向を反転する方法でも同様に 15 rpm で 5 秒おきに反転させる方法が回収率は高かった。回転方向を反転することで、糖の回収率が上昇する理由としては、パドル翼が反転する際に発生する渦をもった流れによって希釈糖蜜とエタノールの界面がわずかに乱れ、タッピングを行った時の混合状態が再現できたためと考えている。

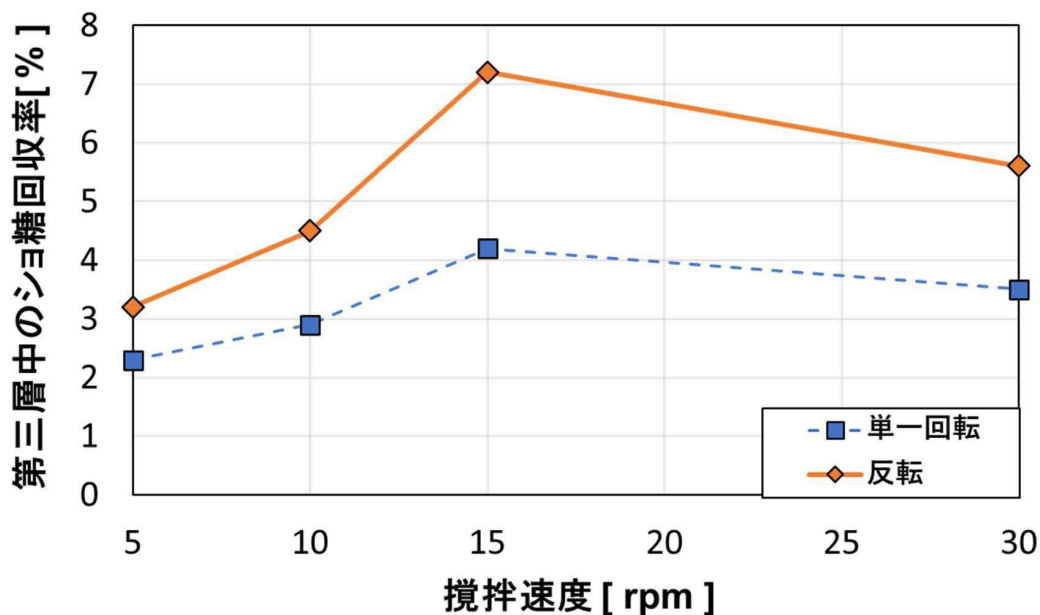


図 3-13 パドル翼の回転速度および回転方法とショ糖回収率の関係

さらに、第三層の抜き出し位置と速度について検討した。第三層の抜き出しではエタノール層と第三層のみを回収し、希釈糖蜜の混入を避けるのが望ましい。そのため、抜き出しの位置を第三層の中間位置から希釈糖蜜層との界面の間に設置した。

一方、この位置で第三層の回収を行う場合は、希釈糖蜜の混入リスクが高くなる。そこで、ポンプによる第三層の抜き出し速度を 0.5~3 mL/min の条件で変化させたところ、1.0 mL/min を超えると希釈糖蜜の混入が確認された。そのため回収する速度を 1.0 mL/min に設定した。

ビーカーレベルにスケールアップした際のショ糖回収装置

攪拌強度の調整には成功したものの図 3-14 に示すように、第三層の厚みはわずか 1 mm でその後しばらく操作を続けたが、厚みの増加は観察されなかった。第三層から取り出したサンプルからのショ糖の回収量はごくわずかであった。

第三層の成長が小さすぎる理由として、界面でのエタノールと希釈糖蜜の接触面積が不足しているからだと考えた。そこで、二層の接触面積を増やすための方法を検討した。



図 3-14 ショ糖回収試験の様子

第三層の体積を大きくするためのショ糖回収装置

この問題を解決するため、図 3-4 に示すように希釈糖蜜の循環路をビーカーに与え、循環する希釈糖蜜をエタノールに接触させることで両者の接触面積を増やすように試験装置を改造した。

希釈糖蜜の循環流の流速を決定するために、循環流の速度を 1.0, 3.0, 5.0 mL/min に変更した試験を実施し、第三層の厚みを観察した。図 3-15 に示すように、同じ経過時間で第三層の厚みは循環速度が速くなるに従って大きくなった。また、循環速度を変更した際の第三層中のショ糖濃度の経時変化を図 3-16 に示す。循環速度を 0.0~5.0 mL/min に増加するとともに、ショ糖濃度も増大した。このことから、循環速度が第三層形成における律速段階であると考えた。試験した流量範囲では 5.0 mL/min が最適だと考えたが、試験後半で 5.0 mL/min の試験区で第三層への色素の混在が確認された。従って十分に高い純度のショ糖結晶を得るには、5.0 mL/min よりも 3.0 mL/min の循環速度が適切と考えた。



希釈糖蜜
循環速度

1 mL/min

3 mL/min

5 mL/min

図 3-15 希釈糖蜜の循環速度を変更した際の第三層の外観

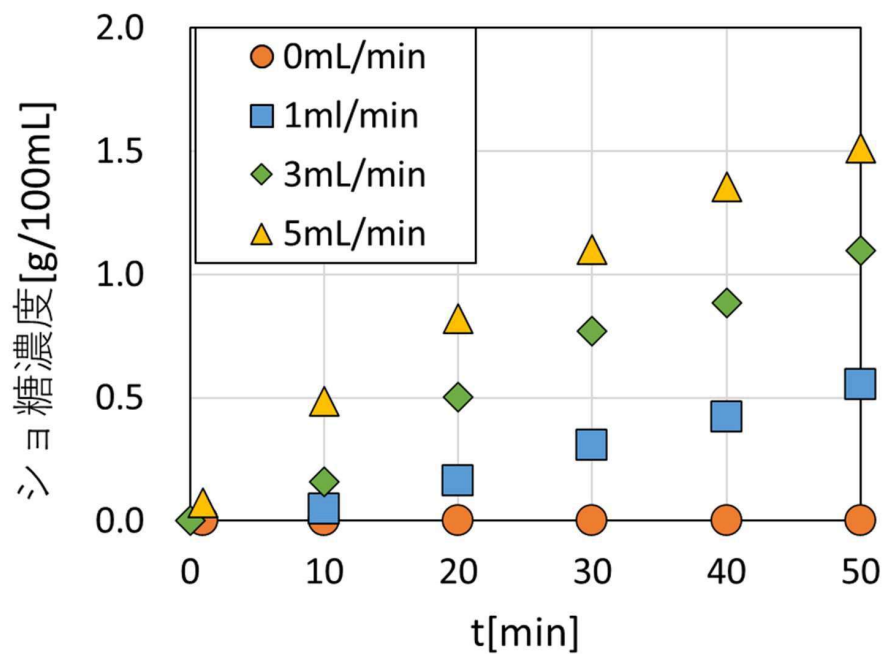


図 3-16 希釈糖蜜の循環速度と第三層中のショ糖濃度の経時変化

上述の試験により表 3-3 の条件で、図 3-17 に示すような厚さ約 10 mm の第三層を得た。そこで同様の条件による半回分操作で、第三層を回収する試験を実施した。

原料の希釈糖蜜の体積は 59.3 mL で、ショ糖を 790 mmol/L の濃度で含み、ショ糖含量は 46.8 mmol であった。120 分間で取り出された第三層の体積は 9.6 mL で、ショ糖濃度は 1,950 mmol/L であった。回収されたショ糖量は 18.7 mmol で、回収率は式 (3-1) から、 $(18.7/46.8) \times 100 \div 40\%$ となった。さらに、回収された糖のショ糖純度は 78% と高い値であった。

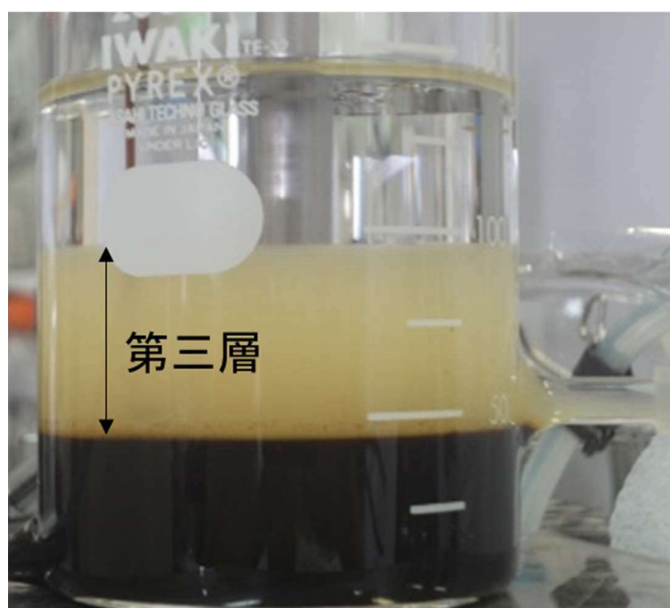


図 3-17 調整後のショ糖回収装置での第三層形成の様子

第三層における物質移動の調査

第三層の物質移動を特徴づけるため、第三層を経時的にサンプリングして組成を分析した。図 3-18 に示すように、ショ糖と比較して大量の水が第三層に移動しており、ショ糖とカリウムイオンは同程度の物質移動流束で移動していることがわかった。また、調べた時間範囲では 3 つの成分の経時変化には直線的な傾向が観察された。一方で、ショ糖の移動速度はカリウムイオンよりもわずかに高かった。一般に、無機イオンは有機溶媒にほとんど溶解しないが、水がエタノール層に移動することによって第三層の極性が高まり、カリウムイオンが第三層に移動するのに十分な極性となったと考えられる。さらに、水の高い浸透性は、第三層の形成と成長に大きく寄与している。そのことを示すように、第三層の密度は水の含有量の増加とともに増加した。これは、水の移動そのものが、第

三層の存在を安定化させるのに役立っていることの証拠を示している。

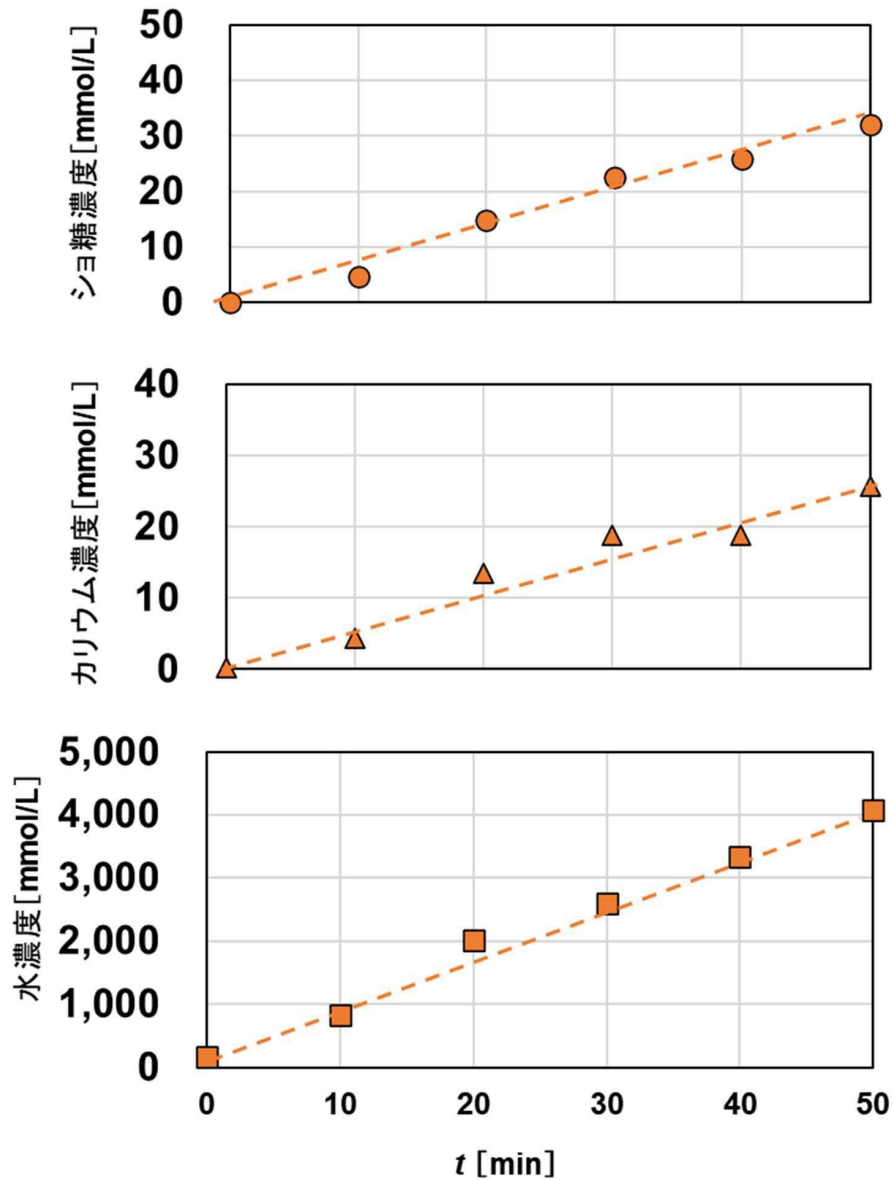


図 3-18 第三層中の三成分濃度の経時変化

次にショ糖の第三層への物質移動による濃度分布の経時変化予測を試みた。図 3-5 に示すように、層内の 3 つの異なるポイントでサンプルを採取した。各ポイントで、ショ糖濃度を所定の時刻から 50 分間観察した。図 3-19 は、各ポイントにおけるショ糖濃度の経時変化を示している。下部で最も濃度が高く、中部、上部の順に濃度が低くなった。この順序から、ショ糖は拡散によって下部から上

部に移動することが示唆された。

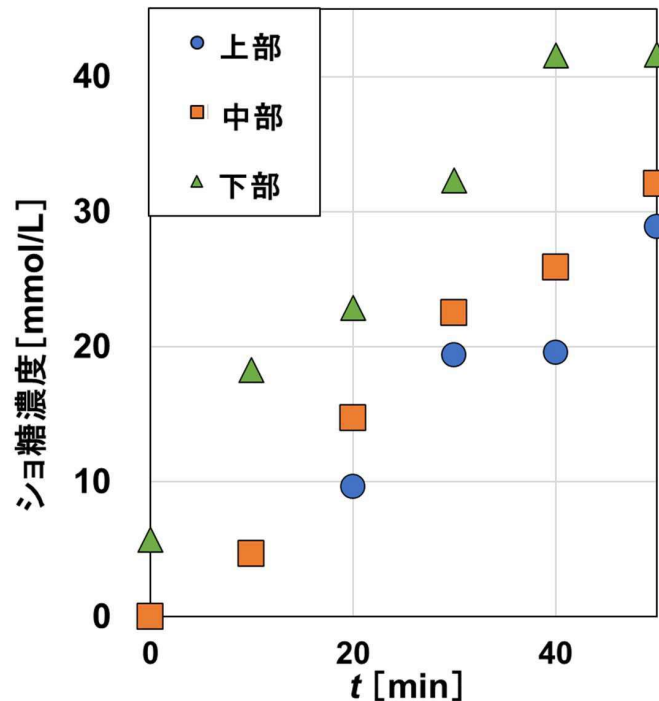


図 3-19 第三層中の三つの点におけるショ糖濃度の経時変化

まず、第三層へのショ糖の移動を界面からエタノール層への浸透としてモデル化した。このモデルでは時刻ゼロで、界面でのショ糖濃度、 C_{Ai} が一定値、すなわち希釈糖蜜中のショ糖濃度と平衡にあるエタノール層中のショ糖濃度に達し、ショ糖は界面からエタノール層（第三層）内へ分子拡散すると考える。

この他に設定した仮定を以下に述べる。

- ・希釈糖蜜はショ糖と水の混合物である。
- ・ショ糖は $x=0$ の界面から上方に向けて拡散し、第三層の最上部での濃度は 50 分間にわたってゼロである。
- ・第三層中でのショ糖濃度を界面でのショ糖濃度で規格化した、 $C_A^*=C_A/C_{Ai}$ で表す。

この条件では第三層にショ糖の蓄積が生じるため、図 3-19 に示すように濃度分布が時間変化する。

浸透モデルの基礎式

図 3-20 に示すように、第三層の断面積 S として、層内に微小厚み Δx を持つ空間を考える。この空間中には図 3-21 に示すように $x=x$ での濃度勾配にしたがって拡散による流束 J_{Ax} でショ糖が流入する。

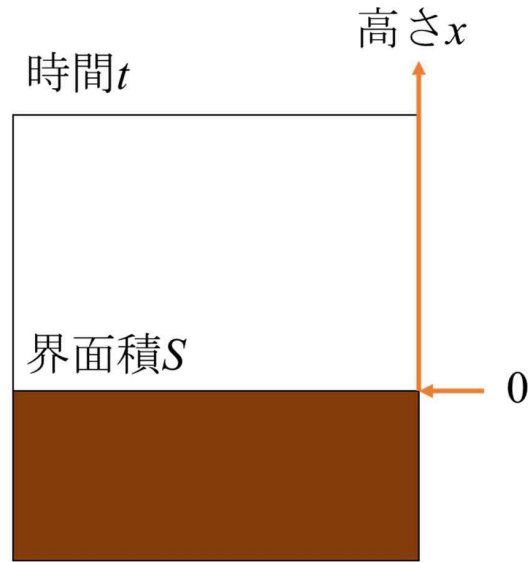


図 3-20 ショ糖の物質移動に対する浸透モデル

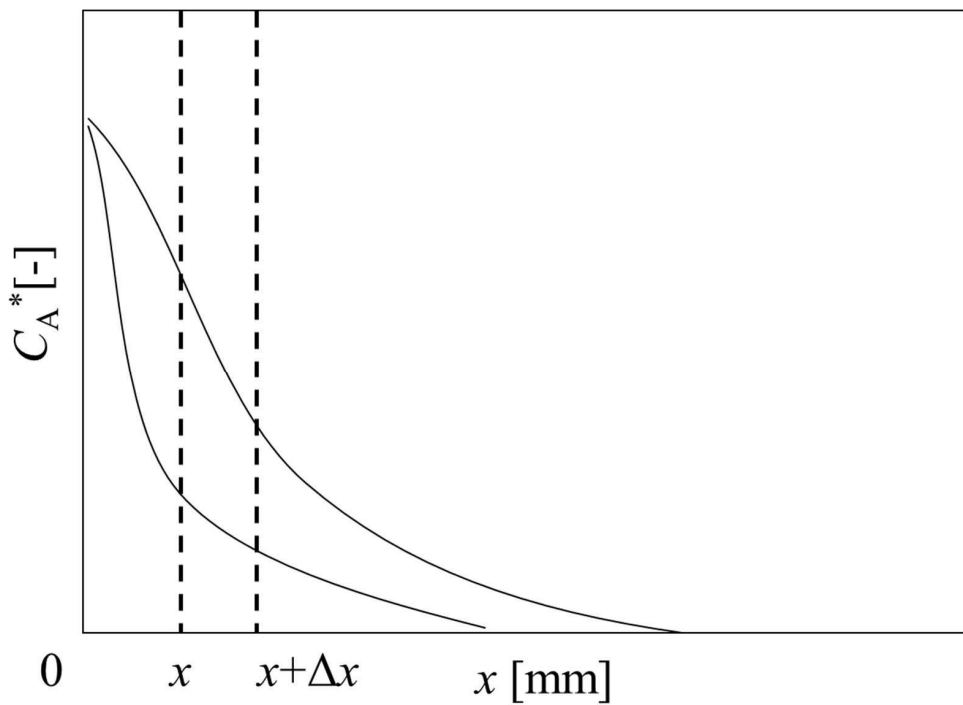


図 3-21 浸透モデルによる濃度分布の経時変化

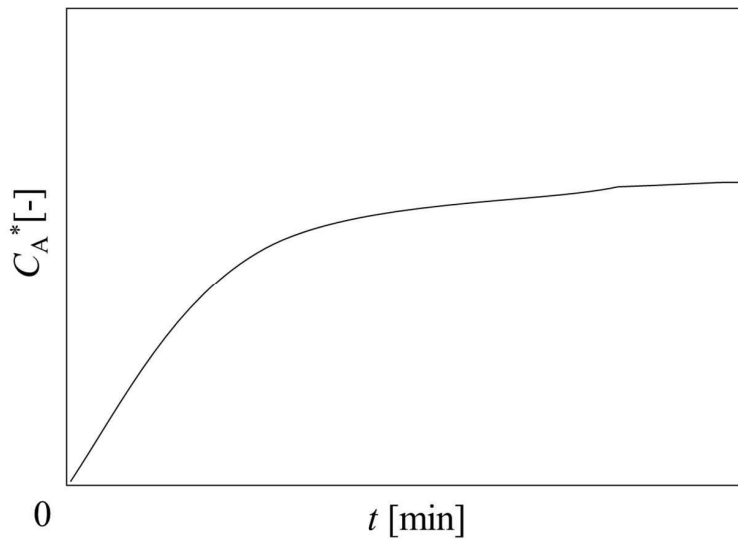


図 3-21 第三層中のある高さにおける濃度の時間変化

$$S J_{Ax}|_x$$

ここで J_{Ax} はフィックの法則より

$$J_{Ax} = -D_1 (dC_A^*/dx)$$

D_1 は Wilke-Chang 式によって推定されたエタノール中のシヨ糖の分子拡散係数である¹⁴⁾。

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\beta M_B}}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (3-2)$$

シヨ糖 (A) がエタノール (B) 中に拡散したとき、 β はエタノールの場合 1.5、 V_A は表中の原子体積から計算したシヨ糖の沸点における分子体積である。 V_A の値は $362 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。298 K でのエタノールの粘度は $1.09 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、エタノールの分子量は 46.07 である。式 (3-2) よりシヨ糖の D_{AB} は $4.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。

$$\begin{aligned} D_1 &= 7.4 \times 10^{-12} \frac{298 \sqrt{(1.5)(46.07)}}{(1.09)(361)^{0.6}} \quad (3-3) \\ &= 4.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

また、 $x=x+\Delta x$ では、ここでの濃度勾配にしたがう拡散によりシヨ糖が流出する。
 $x=x$ でのシヨ糖の濃度勾配は、 $x=x+\Delta x$ での勾配に比べて小さいので、シヨ糖は
 微小空間中に蓄積し、微小空間中のシヨ糖の平均濃度 C_A^* が増加する。

微小空間の体積は $S\Delta x$ で表され、微小時間 Δt の間にこの体積でシヨ糖の平均
 濃度 C_A^* が ΔC_A^* だけ増大する。この空間でのシヨ糖の物質収支を表すと

$$SJ_{Ax}|_x - SJ_{Ax}|_{x+\Delta x} = (S\Delta x) \times (\Delta C_A^*/\Delta t) \quad (3-4)$$

$$\begin{aligned} & S(-D_1(\Delta C_A^*/\Delta t)x) - S(-D_1(\Delta C_A^*/\Delta t)x + \Delta x) \\ & = (S\Delta x) \times (\Delta C_A^*/\Delta t) \end{aligned} \quad (3-5)$$

整理して微分の定義より

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^2} \quad (3-6)$$

初期条件および境界条件は、以下に示す通りであり、式(3-6)を数値的に解くこと
 で C_A^* の計算値を得た。

初期条件

- $t=0$
- $C_A^*=0, >0$
- $x=0$

境界条件

- $C_A^*=1$
- $C_A^*=\infty$

図 3-22 は、式 (3-6) から得た計算値と 3 つのポイントにおける規格化シヨ糖濃度の変化の比較を示している。第三層の下部の計算値は実測値よりかなり低く、中部と上部の C_A^* の実測値は、これらの曲線を上回っていた。この結果から、シヨ糖の物質移動を分子拡散とする仮定が満たされておらず、シヨ糖が速く移動するメカニズムがあると考えられる。

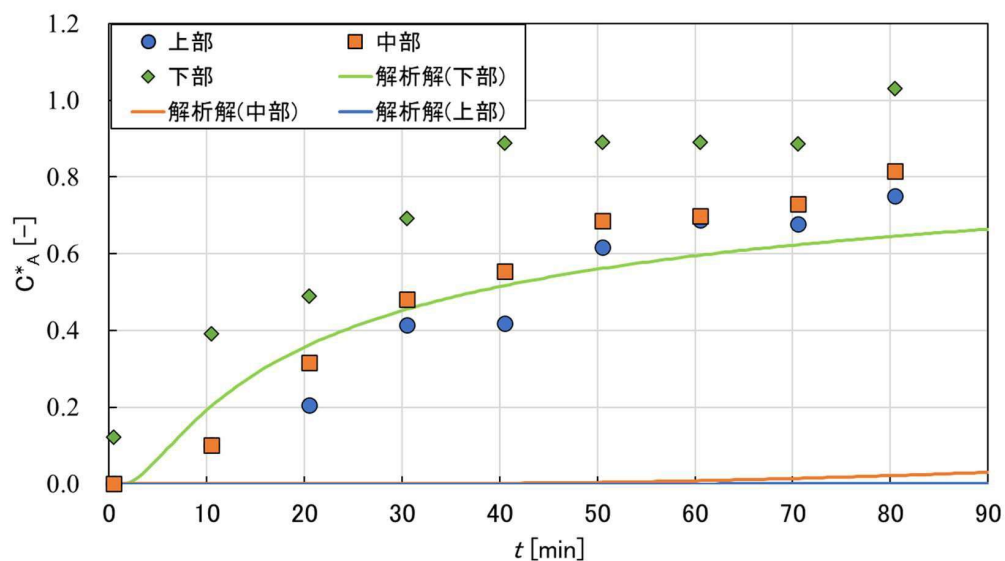


図 3-22 浸透モデルによる計算値と実測値の比較

そこで、 D_1 の値を変化させて、下部でのシヨ糖濃度の実測値に合わせたところ、 $D_1=7.0 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ のときに図 3-23 に示す曲線が得られた。この場合でも中部と上部を予測することができなかった。そのため、モデルの修正を試みた。

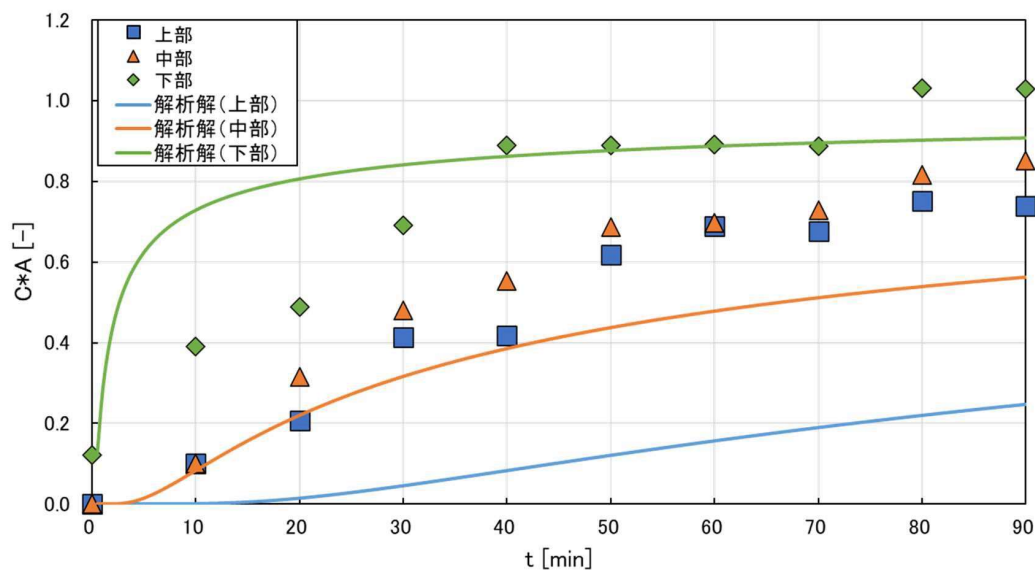


図 3-23 浸透モデルの D_1 をフィッティングパラメーターとして得た計算値と実測値の比較

二番目のモデルとして、シヨ糖の垂直方向における下部から上部への移動を考慮した移流拡散モデルを適用して、分子拡散よりも速いシヨ糖の物質移動の予測を試みた。移流拡散モデルとは、一方向の対流による移動とともに濃度差にしたがう分散を考えるモデルである。

移流拡散モデルの適用にあたり、以下の仮定を適用する。

- ・希釈糖蜜はシヨ糖と水の混合物であり、第三層はエタノールである。
- ・ $t=0$ のとき、第三層下部の界面でシヨ糖濃度は即座に希釈糖蜜と平衡な濃度となる。
- ・ $x=0$ は第三層下部で、シヨ糖は第三層下部から移動する。

以上の条件のもとで、移流拡散モデルの基本方程式は一般に(3-7)式で示される。

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t} + D_2' \frac{\partial C_A^*}{\partial x} = D_1' \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial X^2} \quad (3-7)$$

ここで、 D_1' はエタノール中のシヨ糖の分散係数であり、 D_2' は希釈糖蜜とエタノールの界面からエタノール上層へ向かう流速である。この 2 つのパラメーターを変化させて実測値の予測を試みた。

図 3-24 は (3-7) 式の D'_2 の値を $2.0 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ に固定し、 D'_1 の値を種々変化させたときのモデルによる計算値の推移である。

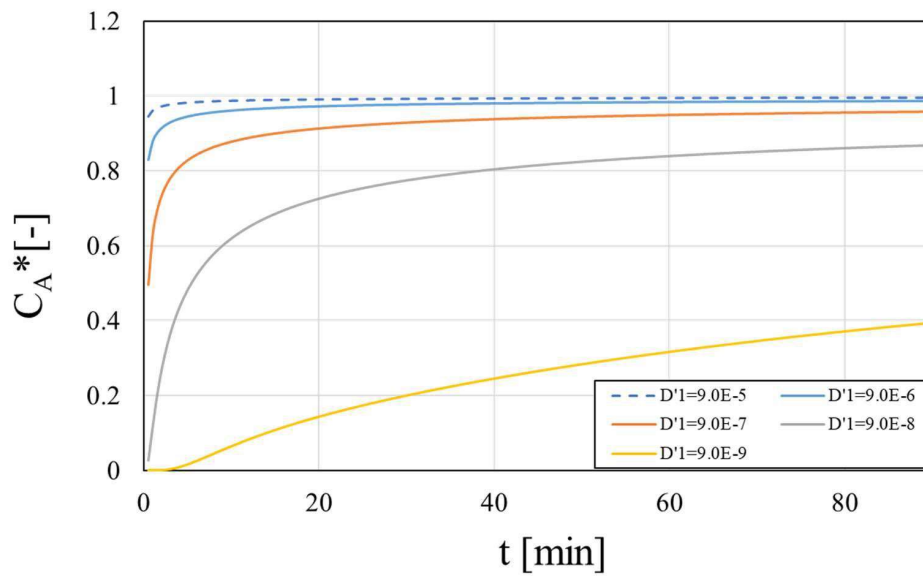


図 3-24 ショ糖の分散係数を変更した際の移流拡散モデルによる計算値の変化

また図 3-25 は式(3-7)の D'_1 の値を $9.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に固定し、 D'_2 を変化させた際のモデルによる計算曲線の推移である。

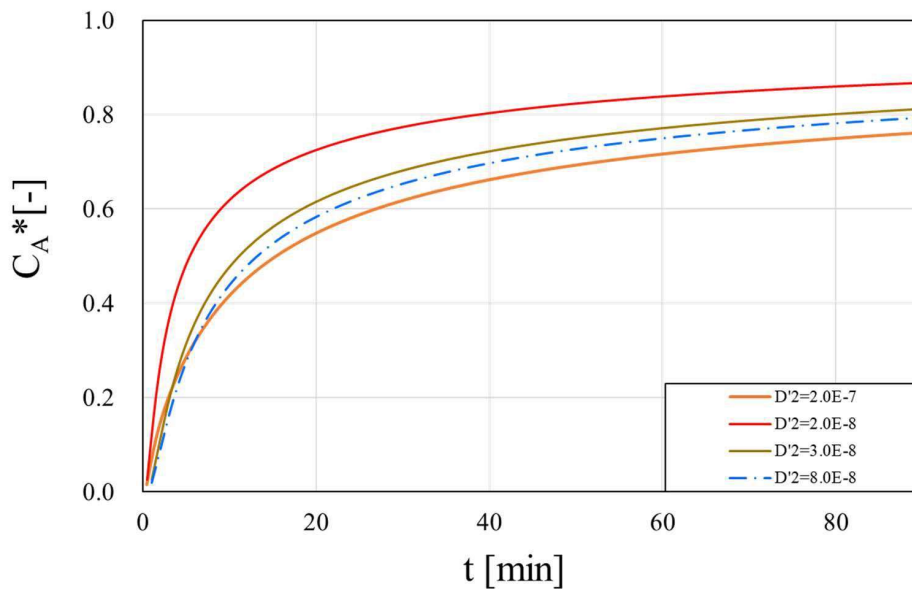


図 3-25 第三層内のショ糖の流速を変化させた移流拡散モデルによる計算値の変化

また図 3-26 は第三層における 3 ポイントの計算値の比較である。曲線は $D'_1=1.5\times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $D'_2=9.0\times 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ で描かれている。

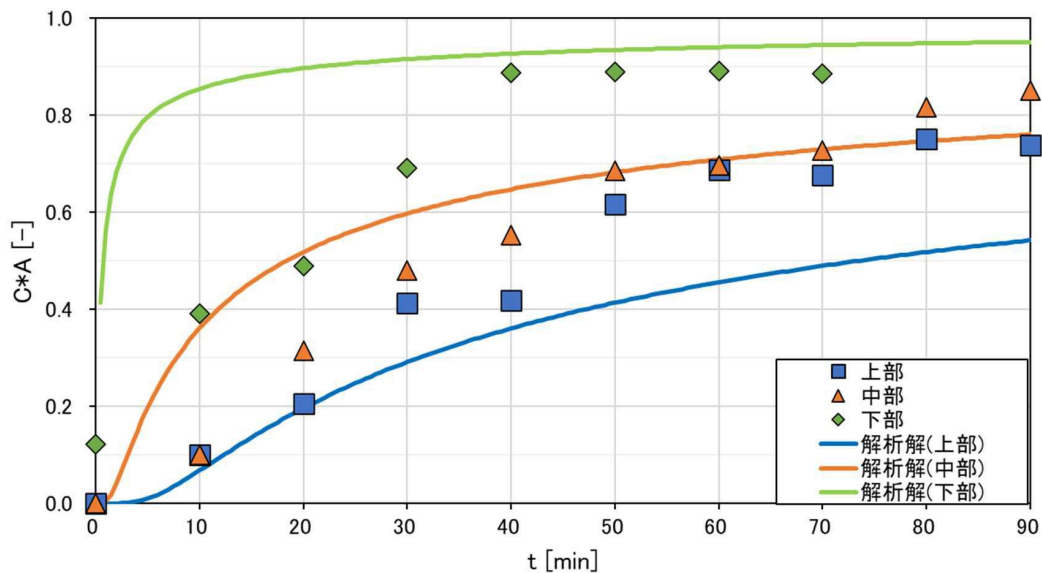


図 3-26 移流拡散モデルによる計算値と実測値の比較

この場合には、中部の実測値について 40～90 分でモデルによる曲線に近づいたものの、下部と上部では曲線からのずれが大きかった。特に下部では曲線よりも実測値が大きい値となった。これは第三層の内部で下部から上にシヨ糖を移動させる流れの存在を示している。事実、第三層内部で微細なシヨ糖結晶が垂直方向に循環する運動が確認された。これらの結晶は希釈糖蜜がノズルから噴射されたジェットの流れから生成されており、ジェットが引き起こす流れが垂直方向の循環流を生み出していると考えられる。

この観察により、第三層中へのシヨ糖の移動は下部のみからではなく、実際にはジェット流の表面からも生じており、モデルの仮定が成立しないことを示している。このように、移流拡散モデルによっても 3 つの位置全てのシヨ糖の物質移動の特性を表すことはできなかつたが、傾向を把握できることがわかつた。さらにこの議論から、エタノール層から第三層を通過して希釈糖蜜層に至る希釈糖蜜の液体ジェットの役割が重要であると考えられる。液体ジェットは、溶質の物質移動のための再生可能な表面を提供し、ジェット自体の流れは、物質移動を促進するために液体層内部に粘性流を誘導した。

希釈糖蜜層からエタノール層へのショ糖の物質移動は、界面からの移動だけではなく、希釈糖蜜の循環流によるエタノール層内での流れが影響していることが示唆された。

本回収法における試料に含まれる水分量の影響

本研究で提案した、廃糖蜜からショ糖を回収する方法において、希釈糖蜜からショ糖がエタノール層に移動する際に水の移動が重要な役割を担っていることは述べたとおりであるが、今回試験した水分量が適切であったか、より適した水分量があるのかを試験管を用いたバッチ試験で検討した。

水分を 21% (希釈率 0) ~60% (希釈率 2) に調整した希釈糖蜜を準備し、タッピングによる第三層形成試験を行い、各層の体積を測定するとともに HPLC を用いて第三層の糖分析を行った。図 3-27 に各層の体積測定結果を、表 3-5 に第三層の体積が大きかった水分 40~55%の試験区の第三層の糖分析の結果を示す。

廃糖蜜原液の水分 21~30%の試験区では第三層の形成が見られず 37%付近からはっきりとした第三層の形成が確認された。また水分を高めた 60%の試験区では1段階希釈率の低い水分 55%の試験区と比較して第三層の体積が減少した。60%の試験区の各層を確認すると、エタノール層は 2 mL 分減少し、希釈糖蜜層が 1.2 mL 増加している。これは希釈糖蜜の粘性が低下しすぎてタッピングによる攪拌でも三つの層が混合しやすい状態になってしまったためであると考えられる。そのため水分は 40~55%の間が適切で、特に第三層の体積が大きくなった 55%が良いと考えた。一方で水分 40~55%の試験区の第三層の糖分析結果では、ショ糖、ブドウ糖、果糖の糖濃度からショ糖純度を求めており、第三層のショ糖純度に着目すると水分 55%よりも 50%のほうが糖純度が上がっていることがわかる。このことから第三層から純度の高いショ糖を得るためには今回試験で利用した、水分量が 50%の希釈糖蜜が適していることがわかった。

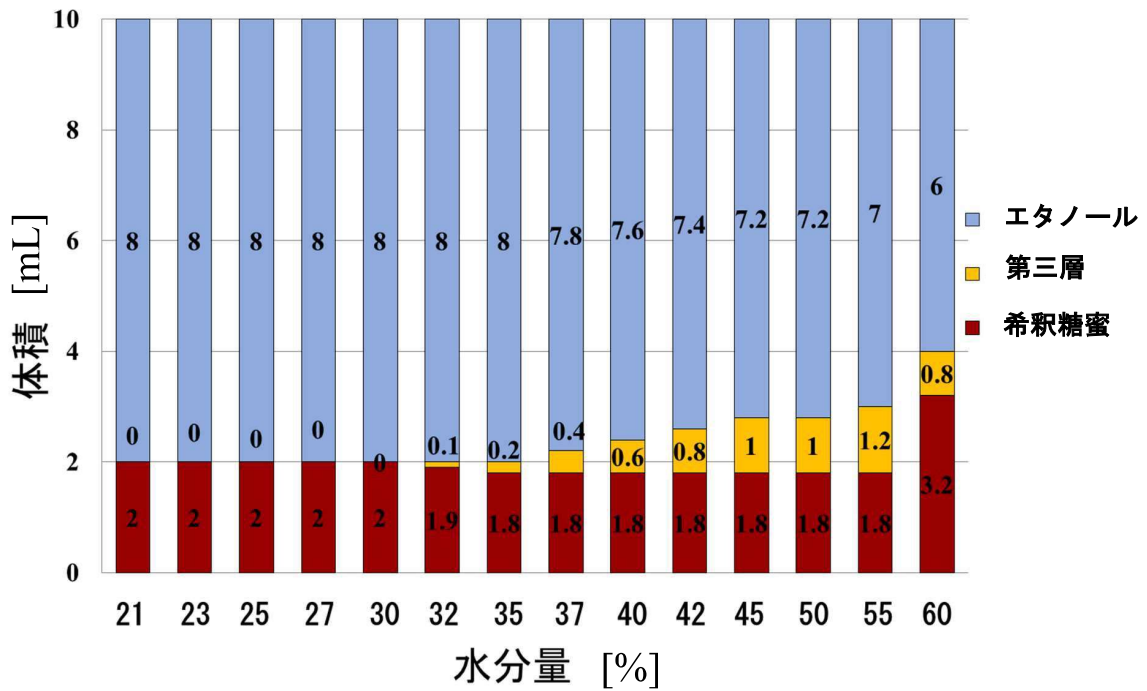


図 3-27 希釈糖蜜の水分量と第三層の形成量の関係

表 3-5 希釈糖蜜の水分および第三層へのショ糖回収率

	水分 (%)	糖濃度(g/L)			分析液中の糖重量 (mg)	凍結乾燥物重量 (g)	糖の純度 (%)	回収率
		Suc	Glc	Frc				
希釈糖蜜	40.0	50.0	5.8	9.1	650	1.48	43.9	—
	42.0	49.2	5.7	8.9	638	1.46	43.6	—
	45.0	50.7	5.4	8.5	647	1.51	42.9	—
	50.0	39.7	4.3	6.8	509	1.21	42.0	—
	55.0	30.9	4.1	5.6	406	1.00	40.6	—
第三層	40.0	2.2	0.3	0.5	15	0.02	63.9	2.3
	42.0	4.6	0.5	0.9	30	0.05	65.5	4.7
	45.0	8.1	1.1	1.9	55	0.09	61.5	8.5
	50.0	11.6	1.3	2.2	76	0.15	52.1	14.9
	55.0	9.8	1.2	2.0	65	0.14	47.8	16.0

本回収法におけるエタノール濃度の適用範囲

本研究において、ショ糖の回収溶媒となるエタノールは試薬特級である 99.5% のものを使用した。この手法を社会実装する際は回収したエタノールを再留等の操作で再生することを想定している。そこでショ糖回収試験後に回収したエタノールをエバポレーターで回収したところ、エタノール濃度は 98.9%であった。このとき試薬のエタノール濃度とは大きく差が無かったため、加水することによりエタノール濃度が 90%のエタノール溶液を調製し、重層・供給するエタノールを 90%にした場合でも第三層が形成され、糖が回収できるかを試験した。

図 3-28 は 90%のエタノール溶液を溶媒として使用し、図 3-5 に示す第三層中の異なる 3 点におけるショ糖濃度の経時変化を確認したものである。またエタノール濃度 99.5%の場合の結果を併せて示している。全ての点で、ショ糖の回収が有効に行われていることがわかった。このことは、回収したエタノールの再留を行った場合でも、99.5%までエタノールを再生する必要が無いことを示唆しており、再留エネルギーを多く必要としないという面でも期待できる。

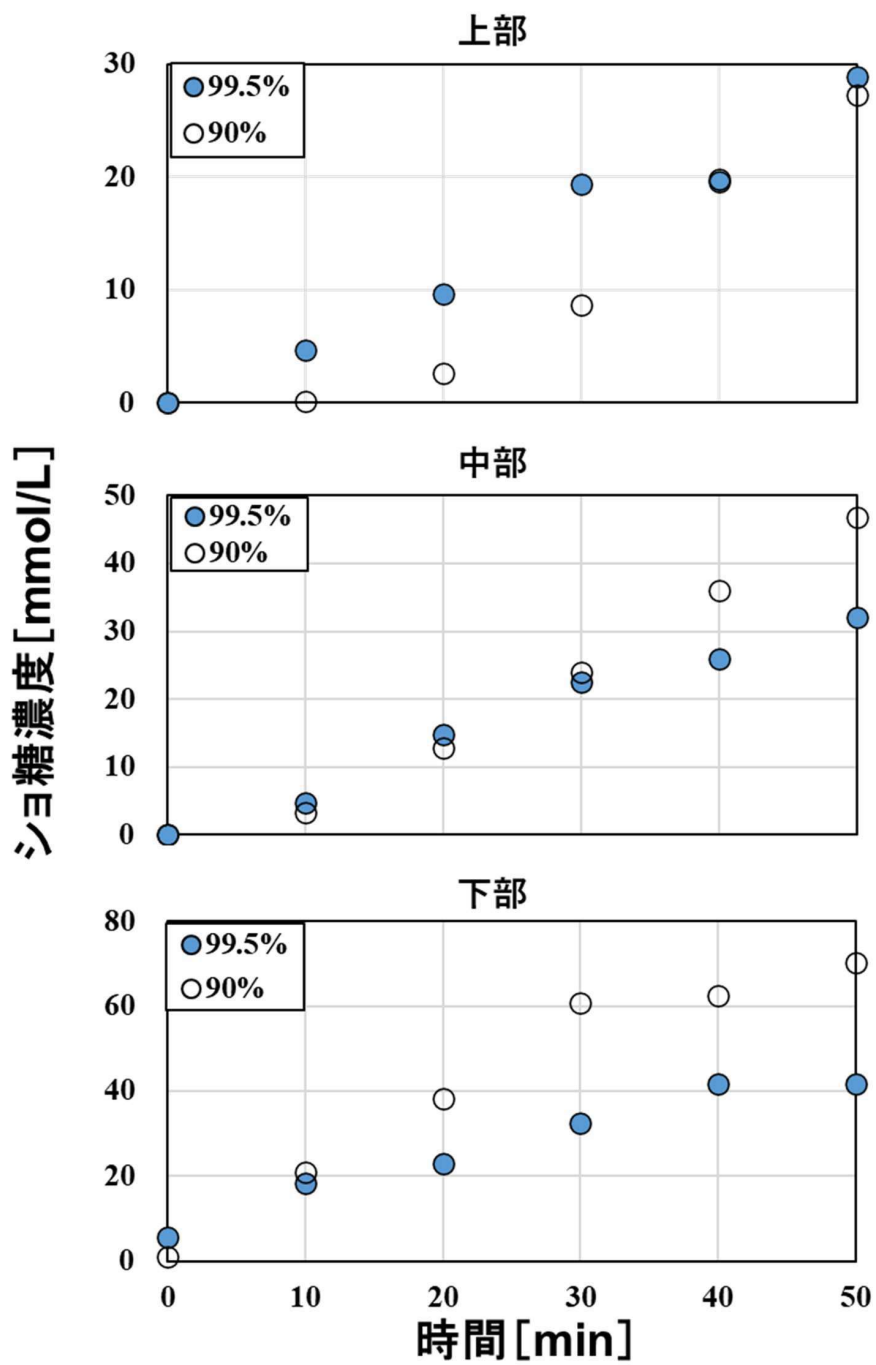


図 3-28 異なるエタノール濃度で回収した第三層中の 3 点でのシヨ糖濃度の経時変化

3-4 結言

本研究では、サトウキビ廃糖蜜からショ糖を回収するための溶媒抽出法に関する方法を検討した。この方法では、希釈した廃糖蜜からショ糖を抽出する溶媒としてエタノールを使用した。その結果、以下の知見を得た。

- ① エタノールと希釈糖蜜とを激しく攪拌したところ、エマルジョン状に分散してしまった。そのため穏やかにタッピングしたところ、希釈糖蜜層とエタノール層の間に白濁の第三層が形成した。
- ② 第三層中には大きさが約 $0.25 \mu\text{m}$ のショ糖微結晶が存在していた。
- ③ 微結晶を含んだ第三層中の糖組成を分析したところ、ショ糖純度が 78% であった。

以上のことから第三層を連続的に抜き出すことができれば、廃糖蜜からショ糖をより回収できると考え、200 mL のトルビーカーを使用した装置を製作した。

希釈糖蜜からのショ糖回収にあたって、タッピングを装置的に再現することは困難であったため、パドル翼による攪拌を採用し、パドル翼の攪拌速度を 15 rpm、5 秒おきに攪拌方向を反転させる方法で試験した。この装置によって、第三層は形成されたものの、層厚みが約 1mm、回収した際に希釈糖蜜層が同伴してしまう結果となった。そこで第三層厚さを大きくするため、希釈糖蜜とエタノールの接触を増やす目的で希釈糖蜜循環ラインを追加した。その結果、以下の知見を得た。

- ④ 希釈糖蜜循環ラインの追加により第三層厚さは約 10 mm と大きくなり、希釈糖蜜層の持ち込みの懸念はなくなった。
- ⑤ 第三層形成に対して希釈糖蜜の循環速度が律速であることがわかった。第三層への色素等不純物の持ち込みを抑えるため、循環速度は 3 mL/min が適していた。
- ⑥ 循環ラインを追加した装置で 2 時間の半回分操作を行ったところ、もとの廃糖蜜中のショ糖の 40% を回収することができた。

上記の装置における第三層中の物質移動について検討を行い、以下の知見を得た。

- ⑦ 第三層中の主成分である水、ショ糖、カリウムについて第三層中の三つの点における経時の濃度変化を測定した。その結果、水が最も大きい速度で第三層中に移動し、次いでショ糖、カリウムが移動していることがわかった。このこ

とから、水がショ糖の移動を促進していることがわかる。一方、第三層はエタノール水溶液であるため、第三層に移動したショ糖は飽和濃度を超えると結晶化し、第三層と希釈糖蜜のショ糖濃度差を生み出して物質移動に寄与していると考えられる。

- ⑧ ショ糖の物質移動に関して、第三層での異なる高さの 3 点における濃度の経時変化を分子拡散に基づく浸透モデルと移流拡散のモデルを適用して、ショ糖の物質移動特性を調査した。モデルにより限定的にはフィットできたが、全ての高さでの濃度の経時変化の実測値に一致する計算値は得られなかった。このことから、モデル構築時の仮定が現実とは異なっており、希釈糖蜜層の循環ラインによる第三層内での流れが関係していることが示唆された。

参考文献

- 1) Asadollahi, S., Khodaparast, M.H.H., 2013. Optimization of molasses desugarization process using Steffen method in sugar beet factories. *International Journal of Science and Innovative Research*. 7 (11): 1063-1069.
- 2) Kanno, S., Meguro, S., and R. Kanda. 1980. Desugaring process of molasses at Kitami factory (in Japanese). *Proceedings of the Research Society of Japan Sugar Refineries Technologists*. 29: 79-87.
- 3) Hongisto, H.J. 1977. Chromatographic separation of sugar solutions. The Finnsugar Molasses desugarization Process. Part I. *International Sugar Journal* 79(940): 100-104.
- 4) Iqbal, K., 1992. Recovery of sugars from cane molasses by continuous simulate moving bed ion-exclusion chromatograph. Ph.D dissertation to Louisiana State University.
- 5) Lameloise, M-L., R. Lewandowski. 1994. Purification of beet molasses by ion-exclusion chromatography: fixed-bed modelling. *Journal of Chromatography A*. 685 (1): 45-52.
- 6) Thompson, M. 1994. The potential application of ion exclusion chromatography for additional sucrose recovery from molasses. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*. June 1994, 105-108.
- 7) Luo, J., Guo, S., Wu, Y., Wan, Y., 2018. Separation of sucrose and reducing sugar in cane molasses by nanofiltration. *Food and Bioprocess Technology*. 11: 913-925.
- 8) Mouadili, H. Majid, S., Kamal, O., ElAtmani, EL.H., Touaj, K., Lebrun, L., Hlaibi, M., 2018. New grafted polymer membrane for extraction, separation and recovery processes of sucrose, glucose and fructose from the sugar industry discharges. *Separation and Purification Technology*. 200: 230-241.
- 9) Sjölin, M., Thuvander, J., Wallberg, O., Lipnizki, F., 2020. Purification of sucrose in sugar beet molasses by utilizing ceramic nano filtration and ultrafiltration membranes. *Membranes*. 10(5) doi:10.3390/membranes10010005
- 10) Walid, A.L. 2007. The utilization of beet molasses as a novel carbon source for cephalosporin C production by *Acremonium chrysogenum*: Optimization of process parameters through statistical experimental designs. *Bioresource Technology*. 98: 3491-3498.
- 11) Yang, Q., Luo, J., Guo, S., Hang, X., Chen, X., Wan, Y., 2019. Threshold flux in concentration mode: Fouling control during clarification of molasses by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 586(15): 130–139.
- 12) Olbrich, H. 1963. *The Molasses*. Berlin: Institut für Zuckerindustrie., Reedition Biotechnologie-Kempe GmbH 2006.
http://www.btkempe.de/Molasses_OLBRICH.pdf, 9.12.2010.
- 13) Kononenko, O.K., Herstein, K.M., 1956. Nonaqueous solvent for sucrose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1(1): 87-92.
- 14) Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J*. 1(2): 264-270.

第4章 本研究成果の社会実装に向けた提案

4-1 緒言

本研究では、廃糖蜜から有用成分であるカリウムの回収および資源化、ショ糖の回収方法について検討した。これらの成果の実装先には製糖工場を想定している。現在の製糖工場の年間実稼働期はサトウキビが収穫される12月から翌年の4月までであり、この期間以外は工場内のメンテナンス業務などの業務が主であり、実質の工場稼働は行われていない。そこで本研究の成果を実装することで工場が稼働していない5月から11月までの間にタンク中の廃糖蜜を利用して、廃糖蜜からカリウムおよびショ糖を回収することが想定される。カリウムはシングナイトの形態で肥料とし、サトウキビ畑に還元することができ、微結晶として回収したショ糖は製糖工程に還元することでショ糖回収率の向上に寄与できる。

二段階沈殿法によるカリウム回収では、廃糖蜜中のカリウムの78%をシングナイトとして回収できた。二段階沈殿法の実現は、バッチ式で十分対応可能であるため、硫酸などの添加に耐えうる酸腐食防止対応のタンクと高粘性対応の攪拌装置があれば十分である。最終工程にシングナイトと液体を分離する工程があるが、これは製糖工場の遠心分離機を利用可能であるため新規設備は不要である。タンクを用いることで各工場から産出する廃糖蜜量によって処理量を臨機応変に変えられるため、適用範囲は非常に広い。本手法の課題として、カリウム回収後の廃液に糖類が多く残存している点、硫酸の取り扱いが難しい点が挙げられる。

またショ糖の回収については、エタノールを用いた溶媒抽出法を応用した半回分法による試作装置によって、廃糖蜜中のショ糖の40%をショ糖微結晶を含む形態で回収することができた。この方法の利点としては、バッチ操作でも実施可能である点、微結晶のショ糖を含有するため結晶化の際の種結晶として製品をそのまま使用可能である点である。また、使用したエタノールの再生に熱源が必要であるが、これは製糖工場のボイラー排熱を利用できる。ショ糖回収方法の課題として、装置の連続化などのブラッシュアップの必要があるが、このことについては今後取り組みたいと考えている。

これら二つの研究成果のうち、いずれかを実施した場合でも製糖工場での廃糖蜜の資源化について十分意義があるが、二つの方法を同時に実施できればより望ましい。そこで、二段階沈殿法とショ糖回収法を同時に実施する方法について考察した。

4-2 研究成果の同時実装方法の検討

本研究成果を直列して実施する際に、二段階沈殿法を先に行い、次いでショ糖回収を行うかその逆かの択一である。どちらが適切かを判断するには、第一段で行う操作で得られた液の性質が第二段の操作にどのような影響を与えるかを考えるべきである。

第一段として二段階沈殿法を行った後に、ショ糖抽出法を適用する場合には第一段でシングナイト生成時に使用する硫酸によってショ糖の酸加水分解が懸念される。そのため先にショ糖抽出法でショ糖を回収した後に、二段階沈殿法を用いてカリウムを回収するのが望ましいと。そこで図 4-1 に示すスキームを提案する。

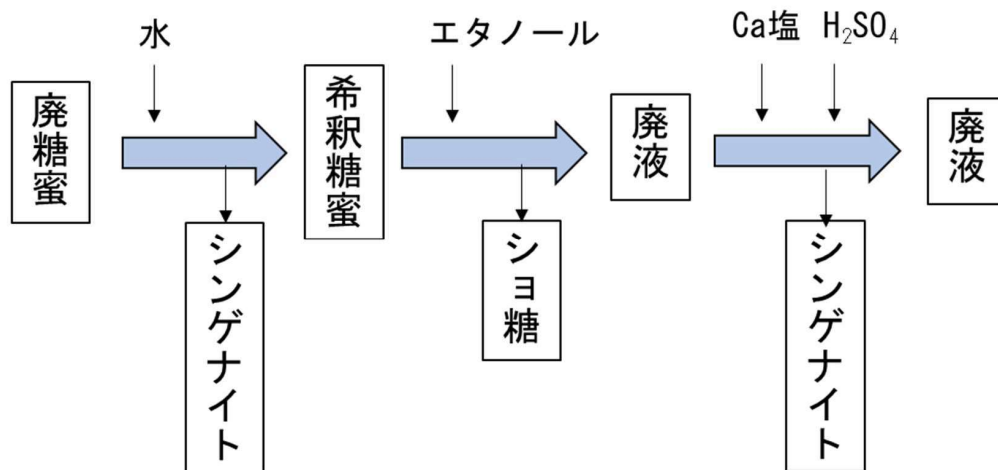


図 4-1 研究成果を直列して実施する場合の操作方法の提案

そこで実際にこのスキームにしたがって操作を行い、その結果を表 4-2 に示す。この場合、ショ糖溶媒抽出法によって、ショ糖を回収した後の残希釈糖蜜に水分が 50wt%となるように加水した液 100 mL に対して、硫酸および酢酸カルシウムをそれぞれ 4.0 g ずつ添加した。その結果、シングナイトとして合計

71%のカリウムを回収できた。

表 4-1 研究成果を直列して実施した際のショ糖回収結果

	糖濃度(%)				ショ糖純度(%)
	ショ糖	ブドウ糖	果糖	合計	
サンプル廃糖蜜	44.0	3.4	5.6	53.0	83.0
第三層	44.2	3.8	7.7	55.7	79.4

仮に二段階沈殿法を先に行い、続いてショ糖回収法を行う場合を想定して、その効果を調べる試験を行った。方法のスキームは図 4-2 に示すとおりである。

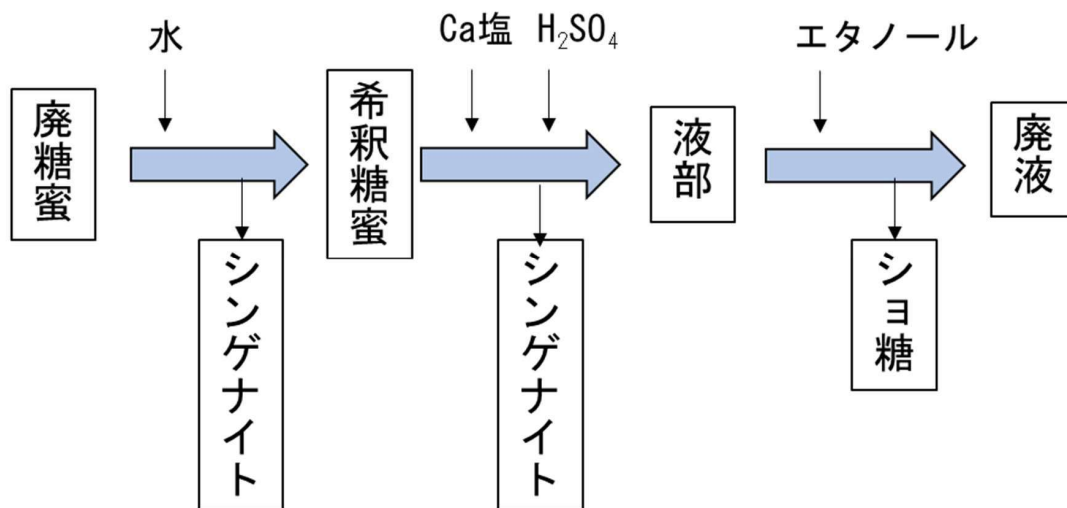


図 4-2 二段階沈殿法を先行実施する場合の操作方法

シンゲナイト生成により 75%のカリウムが回収できた。二段階沈殿法で得た液部に対して、ショ糖回収法を適用したところ第三層を得ることができた。第三層中の糖組成を調べたところ表 4-2 に示すように、ショ糖の割合が低下し、ブドウ糖、果糖の割合が増大した。当初の想定どおり、シンゲナイト生成時にショ糖が酸加水分解したため、第三層に移行したショ糖の割合も低下したと考えられる。

表 4-2 二段階沈殿法を先行実施した際のシヨ糖回収結果

	糖濃度(%)				シヨ糖純度(%)
	シヨ糖	ブドウ糖	果糖	合計	
サンプル廃糖蜜	44.0	3.4	5.6	53.0	83.0
第三層	24.3	12.9	12	49.2	49.4

以上の検討結果から、本研究成果を直列して実装する場合には、図 4-1 で示すスキームによる実施が望ましい。

4-3 結言

本研究の成果を製糖工場に社会実装することを目的として、本研究成果のそれぞれについて、製糖工場に導入する際のメリットと課題を以下のようにまとめた。

① 二段階沈殿法によるカリウム回収について

(メリット)

- ・ 回分式で実施可能であるため、薬剤と廃糖蜜を混合するタンク容量を排出する廃糖蜜の規模に応じて変更可能である。
- ・ 生成したシンゲナイトと液部の分離には製糖工場内の遠心分離機が利用可能であり、混合タンク以外の大きな設備は必要ない。

(課題)

- ・ 薬剤として硫酸を使用する点
- ・ 廃液にはシヨ糖を中心とする糖類が残存している。

② シヨ糖回収法について

(メリット)

- ・ 半回分式での実施が可能である。
- ・ 回収したシヨ糖の微結晶は結晶化工程にそのまま還元可能である。
- ・ 抽出溶媒のエタノールの再生に必要な熱源は製糖工場のボイラー排熱が使用可能である

(課題)

- ・ シヨ糖回収後の糖蜜残渣の利用方法が未検討である。

二つの成果を同時に実装する方法を検討した。その結果、ショ糖回収を先行実施し、その後で二段階沈殿法を実施する方法が適切で、両方の成果を十分に活用できると期待される。

第5章 総括

現在の世界では大きな気候変動や人口増大の問題から、食料の確保や環境を考慮した経済活動である SDGs が世界的な目標として掲げられている。世界的な食料のなかで砂糖を中心とする糖質は主要なエネルギーとして考えられ、SDGs の目標 2 にも「飢餓をゼロに」という目標が掲げられている。一方、砂糖の主原料の一つであるサトウキビは他の植物と比べて二酸化炭素を固定する効果が高く、CO₂ の削減効果がある。また、強風や水不足に対して非常に強いという特徴があり、台風や干ばつなどの厳しい自然環境に直面することが多い沖縄県や鹿児島県南西諸島では欠かすことのできない基幹作物となっている。第1章ではサトウキビ製糖工場で排出される製糖副産物に着目し、現在の活用方法や課題についてまとめた。

鹿児島県や沖縄県内のサトウキビ製糖工場では製糖期間中に絶えず製糖副産物としてバガス、廃糖蜜、マッドケーキが排出されている。このうちバガスとマッドケーキは、バガスボイラーによる製糖工場のエネルギー化や離島内の家畜の敷き藁、土壌堆肥への混ぜ込み等、島の産業への還元が行われている。一方で廃糖蜜は、糖類やミネラル分など価値の高い成分が多く含まれているにも関わらず未利用のままタンクの中に保管されている。その理由として、海外産の廃糖蜜は国内廃糖蜜と比較して糖濃度が高い点にある。海外産の廃糖蜜では、製糖工程ではショ糖の回収段数が日本の製糖工場と比較して1段階少ないことが糖濃度の差に影響していると考えられる。そのため、糖濃度の低い日本産の廃糖蜜は飼料用の原料として取引されている以外は大量消費されることは少ない。そこで本研究では、製糖工場で廃糖蜜を原料として含有量の多い成分であるショ糖とカリウムを回収するシンプルな操作に関する技術開発を行った。

第2章ではまず廃糖蜜を利用するにあたって、鹿児島県および沖縄県の製糖工場から入手した廃糖蜜について成分組成を分析した。その特徴は以下の4点である。①40wt%以上が糖類である。②無機分の中で最大の重量割合をカリウムが占め、工場ごとのバラツキも小さい。③希釈操作および遠心分離操作により廃糖蜜中の固形分が分離した。④分離した固形分をX線回折分析したところ、主成分がカリウムを含み、肥料として利用可能なシンゲナイトだった。希釈操作に

より生成したシンゲナイトに加えて、希釈糖蜜に残存するカリウムをさらに回収する方法を検討した。希釈糖蜜にカルシウム塩と硫酸を添加することで、新たにシンゲナイトの沈殿を生成することがわかった。カルシウム塩の中で最も多くのカリウム回収に貢献したものは酢酸カルシウムであり、硫酸・酢酸カルシウムの添加で得たシンゲナイトを合わせて、廃糖蜜に含まれるカリウムの70%以上を回収することができた。この方法を二段階沈殿法と命名し、国内のサトウキビ廃糖蜜で70%以上、インドネシア産の廃糖蜜に対して80%以上のカリウム回収率を得られる汎用性の高い手法であることがわかった。

第3章では、第2章の成分分析で主成分であることがわかった糖類中のショ糖に着目して、廃糖蜜からショ糖を回収する方法を検討した。先行研究で実施例のあるステフェン脱糖法、イオン交換法、膜分離法はいずれも90%以上の高いショ糖回収率を実現している。一方で大量の希釈水を要すること、強アルカリの廃液や塩濃度の高い廃液が発生することが課題であった。これらとは異なる手法に溶媒抽出法があるが、先行研究で使用されてきた溶媒はベンゼン、メタノールや氷酢酸など一般的に食品用途で使用されないものであった。そこで、廃糖蜜の希釈倍率を抑えつつ、簡便な操作でショ糖を回収する方法について、食品に実用的に利用され、食品工業でも一般的に使用されている溶媒であるエタノールを選択した。一般的な溶媒抽出法に従い、エタノールと希釈糖蜜とを激しく攪拌したところ、エマルジョン状に分散してしまった。そのため穏やかにタッピングしたところ、希釈糖蜜層とエタノール層の間に白濁の第三層が形成した。この第三層の中には大きさが0.25 μm ほどのショ糖微結晶が存在していることがわかった。また第三層の糖組成を分析したところ、ショ糖純度が78%と高かった。これらのことから希釈糖蜜からエタノールを溶媒として、第三層を多く回収する装置を設計した。装置にはパドル翼による攪拌を採用し、パドル翼の攪拌速度を15 rpm、5秒おきに攪拌方向を反転させる設定とした。また希釈糖蜜循環ラインにより希釈糖蜜を第三層の厚みは増大し、第三層形成に対して希釈糖蜜の循環速度が律速であることがわかった。本装置で2時間にわたり半回分操作を行ったところ、原料の廃糖蜜中のショ糖の40%を回収することができた。また本方法を実用化するにあたって、第三層中でのショ糖の物質移動について理解を深める必要があると考え、上記の装置における第三層中の物質移動について検討を行った。第三層中

の主成分の水、ショ糖、カリウムについて第三層中の三つの異なる高さにおける濃度の経時変化を測定すると、水が最も大きい速度で第三層中に移動し、次いでショ糖、カリウムが移動していることがわかった。水の移動に従ってショ糖も移動しており、第三層はエタノール水溶液の状態となり、第三層に移動したショ糖が一定濃度に達すると結晶化し、第三層と希釈糖蜜のショ糖濃度差を生み出すことに寄与していると考えられる。ショ糖の物質移動に関して、3点における濃度の経時変化を分子拡散に基づく浸透モデルと移流拡散のモデルを適用して、ショ糖の物質移動特性を調査した。この結果から、第三層中のショ糖の物質移動には希釈糖蜜層の循環ラインによる第三層内での流れが関係していることが示唆された。

第4章では本研究成果の社会実装について、製糖工場での実用化を想定しそれぞれの成果のメリットおよび課題についてまとめた。これらのまとめから、単独での実施でも成果はあるが、二つの成果を同時に直列して実装することで、島内の資源循環により寄与できると考えて実験により検討を行った。その結果、ショ糖回収法を先行実施して、その残渣に二段階沈殿法を適用するのが有効であることがわかった。

以上、本研究で得られた結果を要約すると、廃糖蜜中の有価成分であるショ糖とカリウムについて、それぞれ分離・回収する技術を開発し、その方法を同時に実施することにより、製糖工場の資源循環のさらなる促進に寄与できることが示唆された。

最後に、本研究は製糖産業の盛んな地域における廃糖蜜の全利用に先駆けた研究である。本論文中で記した方法は回分式や半回分式によって実施したものであり、連続的なプロセス開発によって、より実装に近づくと確信している。また、廃糖蜜の全利用を完遂するには、ショ糖やカリウムを回収した後に残った色素系の有機物を多量に含んだ残渣の活用方法についてさらなる検討が望まれる。

国内・国際会議および論文リスト

国内・国際会議

- 1) Rate Based Method to Enhance Recovery of Sugars from Molasses, The 32nd *International Symposium on Transport Phenomena*, 19-21 March 2022, Tianjin, China
- 2) 廃糖蜜からの抽出と晶析を組み合わせた速度論に基づく糖回収技術の開発, 化学工学会 第53回秋季大会, 9月14～16日 (2022)

論文リスト

- 1) Taketo OTANI, Hiroki ANDO, Takashi GOSHIMA, Kei MIZUTA and Susumu NII, "Enhanced Recovery of Potassium from Sugarcane Molasses for Fertilizer", *Sugar Tech*, 25, 820-826 (2023).
- 2) Taketo OTANI, Hiroki ANDO, Kei MIZUTA and Susumu NII, "Sucrose Recovery from Diluted Cane Molasses by Using Mass-transfer to The Third Liquid Layer at Contacting with Ethanol", *Sugar Tech*. DOI :10.1007/s12355-023-01354-0.

謝辞

本論文を執筆するにあたり、本研究の端緒以来、終始変わらぬご指導ご助言を賜りました鹿児島大学工学部二井晋教授には深く感謝の意を表します。

鹿児島県工業技術センター 安藤浩毅副所長には本研究の創案から実験遂行、本論文の作成にわたり、多大なご指導、ご鞭撻を賜り心から感謝申し上げます。

本論文の作成にあたって数多くの有益な御教示、御助言を賜りました鹿児島大学工学部 吉田昌弘教授、武井孝行教授、水田敬准教授、五島崇助教に心から御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始激励と多くの適切な御助言をいただきました鹿児島大学南九州・南西諸島域イノベーションセンター 地域連携コーディネーター瀬戸口眞治様、鹿児島県工業技術センター 尾前宏所長、安藤義則企画支援部長、小幡透食品・化学部長、加藤由貴子主任研究員、富吉彩加主任研究員、内村望空研究員、亀澤浩幸主任技術補佐員、下野かおり技術補佐員に感謝の意を表します。

本研究の原料である廃糖蜜をご提供いただいた、新光糖業株式会社、富国製糖株式会社、生和糖業株式会社、南西糖業株式会社、南栄糖業株式会社、与論島製糖株式会社、宮古製糖株式会社に御礼申し上げます。