

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000313号  
(P5000313)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C02F 11/14 (2006.01)

C02F 11/14 Z A B D

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 61/02 500

A23K 1/06 (2006.01)

A23K 1/06

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2007-10577 (P2007-10577)  
 (22) 出願日 平成19年1月19日 (2007.1.19)  
 (65) 公開番号 特開2008-173586 (P2008-173586A)  
 (43) 公開日 平成20年7月31日 (2008.7.31)  
 審査請求日 平成21年12月11日 (2009.12.11)

(73) 特許権者 000004466  
 三菱瓦斯化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 (73) 特許権者 504313228  
 ダイヤアクリソリューションズ株式会社  
 東京都千代田区大手町2丁目6番2号  
 (72) 発明者 高宮 洋  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内  
 (72) 発明者 梶原 庄一郎  
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 ダイヤアクリソリューションズ株式会社内  
 (72) 発明者 蝶川 孝治  
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 ダイヤアクリソリューションズ株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】穀類蒸留粕の処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

穀類蒸留粕にポリアクリル酸ナトリウム $1.0 \sim 1000 \text{ mg / kg}$ を添加して処理し、次にキトサン $1.0 \sim 1000 \text{ mg / kg}$ を添加し処理し、更にポリアクリル酸ナトリウム $1.0 \sim 1000 \text{ mg / kg}$ を添加して処理することを特徴とする穀類蒸留粕の処理方法。

## 【請求項2】

最終段のポリアクリル酸ナトリウムの添加処理後、固液分離を行い、分離された液を逆浸透膜に接触させることを特徴とする請求項1記載の穀類蒸留粕の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、穀類蒸留粕の処理方法に関し、詳しくは穀類をアルコール発酵させた後、アルコールを含む成分を蒸留分離する工程で得られる蒸留粕を高度に処理する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の健康志向を反映して蒸留酒、とりわけ焼酎類の生産が増大化している。焼酎は、原材料としてさつまいもなどの甘藷を始め、米、麦などを用いてアルコール発酵させた後、蒸留により留分を分離して生産されるが、その際多量の蒸留残滓（以下蒸留粕と記す）が発生する。また、燃料用バイオエタノール製造プロセスにおいても、原材料としてとう

もろこし、さとうきびなどの穀類が主に使用されるが、同様に多量の蒸留粕が発生する。

【0003】

このような穀類を原料としたアルコール発酵を用いたプロセスにおける蒸留工程では、発生する多量の蒸留粕の処理が問題になっている。これまで蒸留粕の大部分は海洋投棄、大地還元、焼却処分などにより廃棄処分されてきた。しかし、海洋投棄は、ロンドン条約により規制され全面禁止の方向にあり、大地還元も地下水や河川を汚染する等の問題があり、焼却処分もコスト面に問題がある。そこで近年ではこれらの廃棄処分に代わって、家畜用飼料等への有効利用技術の確立が急がれている。

【0004】

膨大な量が発生する蒸留粕は、有効な固液分離がなされれば、その固形分は飼料や肥料等に再利用が図れる。現在行われている固液分離方法は、浮上分離法、遠心分離法、凝集沈殿法などであるが、蒸留粕は通常90重量%以上の水分を含み、粘度が高いために、上述した固液分離方法を用いても分離が完全でないか、或いは非常に困難であるのが実情である。汚泥の脱水方法として、カチオン性高分子凝集剤とアニオン性高分子凝集剤からなる方法があるが（特許文献1）、この方法を穀類蒸留粕に適用しても良好な性能が得られない。

10

【特許文献1】特公平2-11320号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

以上のような状況から、本発明の第一の目的は、低廉なコストで効率的な蒸留粕の固液分離を行う方法を提供することにあり、且つ処理された固形分を飼料に適用できる安全な処理方法を提供することにある、

【0006】

本発明の第二の目的は、本発明によって固液分離された液中の有機物を回収して有効利用すると共に、未回収の液は水として再利用又は容易に廃棄できる処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、蒸留粕に対して、特定のアニオン性高分子化合物とカチオン性高分子化合物を組み合わせた逐次添加法によって、蒸留粕を容易に且つ良好に固液分離できることを見出した。

30

【0008】

更に、本発明者らは、本発明によって固液分離された液は精密ろ過を行うに支障を来たさない程度にまで固形分がろ別されていることから、固液分離された液を特定の分離膜と接触させる事で、液中の有機物を良好に回収できることを見出した。

【0009】

すなわち本発明は、以下の穀類蒸留粕の処理方法を提供するものである。

(1) 穀類蒸留粕にポリアクリル酸ナトリウムを添加して処理し、次にキトサンを添加し処理し、更にポリアクリル酸ナトリウムを添加して処理することを特徴とする穀類蒸留粕の処理方法。

40

(2) 最終段のポリアクリル酸ナトリウムの添加処理後、固液分離を行い、分離された液を逆浸透膜に接触させることを特徴とする前記1記載の穀類蒸留粕の処理方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明では、処理後に極めて良好に固液分離ができる。使用する添加物は、いずれも食品添加物ないしは飼料添加物として認可された安全性の高いものであり、処理後の固形物を飼料として適用できる。

【0011】

また、本発明では、逆浸透膜と接触することで高度に有機物を回収することができ、

50

透過液側は、発酵工程で使用する水として、また装置などの洗浄水として再利用可能な水質となり、一般排水として容易に廃棄することもできる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0012】**

本発明で使用するポリアクリル酸ナトリウム及びキトサンは、それぞれ合成系アニオン性高分子凝集剤及び天然系カチオン性高分子凝集剤として知られているが、単に二剤を組み合わせて蒸留粕に添加しても殆んど効果がないか不十分な効果しか得られない。本発明のように、ポリアクリル酸ナトリウム、キトサン、ポリアクリル酸ナトリウムの三段逐次添加法によって蒸留粕の固液分離性能が飛躍的に増大する。

**【0013】**

10

特許文献1では、アニオン性高分子凝集剤として、ポリアクリル酸ナトリウムのみならず、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドとのコポリマーのようにアクリルアミド単位を含む化合物も有効であることが記載されている。本発明からなる三段逐次添加法では、これらのアクリルアミド単位を含むポリマーの処理効果は不良であり適用できない。なお、特許文献1では、合成系のカチオン性高分子凝集剤も有効であることが挙げられているが、本発明では、このような合成系のカチオン性高分子凝集剤の効果は芳しくない。

**【0014】**

本発明に使用するポリアクリル酸ナトリウムは、凝集剤、増粘剤、飼料添加剤等として工業的に市販されている分子量100万以上の高分子量品を用いるのが良く、特に100万前後の高分子量品が好ましい。

20

**【0015】**

本発明に使用するキトサンは、キチン質を80%以上脱アセチル化されたものが工業的に市販されているので容易に入手することができる。キトサンも分子量100万以上(ブルランに対する相対GPC分子量)の高分子量品が好ましい。

**【0016】**

本発明に使用するポリアクリル酸ナトリウム及びキトサンの蒸留粕への添加方法は、三段の逐次添加方法が採られる。即ち、ポリアクリル酸ナトリウム添加後にキトサンを添加し、更にポリアクリル酸ナトリウムを添加するのが良い。ポリアクリル酸ナトリウム添加後にキトサンを添加するだけの二段法や、キトサン添加後にポリアクリル酸ナトリウムを添加するだけの二段法では満足する固液分離が行えない。

30

**【0017】**

本発明において各薬剤を逐次添加する場合の添加間隔に特に制限はないが、少なくとも添加された薬剤が攪拌によって系内で均一に混合されることが必要であり、通常少なくとも5分以上、最大60分程度の間隔で充分である。

**【0018】**

本発明に使用するポリアクリル酸ナトリウム及びキトサンの蒸留粕への添加量は、原料の穀類の種類や固形分濃度によって決定すべきであるが、通常蒸留粕の固形分濃度は2~6重量%であり、このような場合、蒸留粕に対して、第一段目及び第三段目のポリアクリル酸ナトリウムは、それぞれ10~1000mg/kg、好ましくは25~200mg/kgとなる量である。キトサンの添加量は、10~1000mg/kg、好ましくは50~200mg/kgとなる量である。200mg/kgを超える量を添加しても効果は余り向上しない場合が多い。

40

**【0019】**

本発明によれば、処理された蒸留粕は、強固で大形の、さらさらしてべとつかないフロックとなり、その後の遠心脱水機、真空脱水機などによる脱水が容易に効率よく実施でき、低含水率の固体物を得ることができる。

**【0020】**

本発明によって固液分離された液は、更に逆浸透膜と接触させる事で高度に有機物を回収することが可能となる。通常、分離液はCOD値として1,000~10,000mg/kgの蒸留粕由来の有機物を含むが、逆浸透膜処理を行う事によって濃縮液側に効率的

50

に回収できる。回収された濃縮液はそのまま、あるいは水分を蒸発させて固体として家畜の飼料に利用できる。透過液は、逆浸透膜の接触条件にもよるが、発酵工程で使用する水、或いは装置などの洗浄水として再利用可能であり、一般排水としても容易に排水可能な水質となる。

#### 【0021】

本発明で使用される逆浸透膜は、通常RO膜と称されるが、有機物の阻止能が高い膜であれば特に制限は無く、工業的に生産されているポリアミド系膜、酢酸セルロース系膜などが適用できる。逆浸透膜に接触させる条件は、逆浸透法において用いられる通常の条件を採用することができるが、操作圧力は0.5～1.5MPa、操作温度は室温である20～30の範囲で行えば良い。

10

#### 【0022】

濃縮される液の分離量は、濃縮率として、供給液の50～90重量%であることが好ましい。濃縮率がこれよりも高いと濃縮液が粘稠となり操作性が悪化する。また、これよりも低いと透過液中の有機物濃度が上昇して、濃縮液への有機物回収が効率的に得られない。

#### 【0023】

なお、本発明において逆浸透膜と接触させるにあたり、前段処理として、限外ろ過法(UF膜)や精密ろ過法(MF膜)を適用することもできる。

#### 【実施例】

#### 【0024】

20

次に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により制限されるものではない。なお、各実施例で使用する試料は以下の通り調製した。

ポリアクリル酸ナトリウム：MTアクアポリマー(株)製「アロンフロックTA-24」、分子量800万、粘度450mPa・s(0.10重量%水溶液、25)品の0.2重量%水溶液を調整した。

キトサン：甲陽ケミカル(株)製「コーヨーキトサンSK-200」、脱アセチル化率85%、推定分子量230万、粘度213mPa・s(0.5重量%、20)を用いて、キトサンと同重量部の36重量%塩酸で溶解させて、0.5重量%液を調整した。

#### 【0025】

実施例1～4

30

さつま芋焼酎製造工程における蒸留粕(固体分濃度5.4重量%)の100gを300mlビーカーにとり、攪拌機で回転数を200rpmとした。これに、ポリアクリル酸ナトリウムとキトサンの所定量を、蒸留粕100gに対して三段で逐次添加してフロックを生成させた。各薬剤添加後の攪拌時間は5分間とした。攪拌終了後、フロックの状況を目視観察した後、全量を一般定性ろ紙No.2で自然ろ過し、10分経過後のろ液量を測定した。ろ紙上の残渣を回収し、ハロゲン含水率計HR73(メトラー製)を用いて含水率を測定した。結果を表-1に示す。

#### 【0026】

【表1】

実施例 No.	第1薬剤と添加 量(mg/kg)	第2薬剤と添加 量(mg/kg)	第3薬剤と添加 量(mg/kg)	処理後フロック状況(*)	10分後ろ 液量(ml)	残渣の含 水率(%)
1	ポリアクリル酸ナトリウム 50	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 50	○	44	78.9
2	ポリアクリル酸ナトリウム 50	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 100	○	46	77.1
3	ポリアクリル酸ナトリウム 100	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 50	○	46	78.0
4	ポリアクリル酸ナトリウム 100	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 100	○	50	75.0

10

## \* ) 処理後フロック状況

- 大型で粘性がなく、さらさらしてべとつかず固液が良好に分離されている。
- △ 一応の効果は認められるが、粘性が残ったり、固液分離が不十分で液側が濁り実用的でない。
- × 粘性が高く固液分離が困難である。

## 【0027】

## 比較例1～5

二段で処理した以外は、実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

## 【0028】

20

【表2】

比較例 No.	第1薬剤と添加 量(mg/kg)	第2薬剤と添加 量(mg/kg)	第3薬剤と添加 量(mg/kg)	処理後フロック状況	10分後ろ 液量(ml)	残渣の含 水率(%)
1	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 100		△	32	85.7
2	キトサン 200	ポリアクリル酸ナトリウム 200		△	36	86.1
3	ポリアクリル酸ナトリウム 100	キトサン 100		×	30	88.5
4	ポリアクリル酸ナトリウム 200	キトサン 200		△	32	85.3
5	薬剤無添加			×	18	92.5

30

## 【0029】

## 実施例5～9

とうもろこしを原料としたバイオエタノール製造プロセスから発生した蒸留粕（固体分濃度3.1重量%）を用いて、実施例1と同様に試験した。結果を表3に示す。

## 【0030】

【表3】

実施例 No.	第1薬剤と添加 量(mg/kg)	第2薬剤と添加 量(mg/kg)	第3薬剤と添加 量(mg/kg)	処理後フロックの状況	10分後ろ 液量(ml)	ケ-キ含水 率(%)
5	ポリアクリル酸ナトリウム 25	キトサン 50	ポリアクリル酸ナトリウム 25	○	48	76.2
6	ポリアクリル酸ナトリウム 50	キトサン 50	ポリアクリル酸ナトリウム 50	○	50	74.1
7	ポリアクリル酸ナトリウム 25	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 50	○	50	74.5
8	ポリアクリル酸ナトリウム 50	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 25	○	51	74.0
9	ポリアクリル酸ナトリウム 50	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム 50	○	54	73.0

40

## 【0031】

50

### 比較例 6 ~ 10

アクリル系の高分子カチオン凝集剤を用いた場合、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドコポリマー系のアニオン高分子凝集剤を用いた場合以外は、実施例5と同様に処理した。比較用の試料は以下の通り調製した。結果を表-4に示す。

アクリル系カチオン高分子凝集剤：MTアクアポリマー（株）製「アロンフロックC-508」、分子量800万、粘度1100mPa·s（0.30重量%水溶液、25℃）品の0.2重量%水溶液を調整した。

アクリル酸ナトリウム／アクリルアミドコポリマー：MTアクアポリマー（株）製「アロンフロックA-166」、分子量1600万、粘度250mPa·s（0.10重量%水溶液、25℃）品の0.2重量%水溶液を調整した。10

### 【0032】

【表4】

比較例 No.	第1薬剤と添加 量(mg/kg)	第2薬剤と添加 量(mg/kg)	第3薬剤と添加 量(mg/kg)	処理後フロッ クの状況	10分後ろ 液量(ml)	ケ-キ含水 率(%)
6	アクリル酸ナトリウム／アクリ ルアミドコポリマー-100	キトサン 50	ポリアクリル酸ナトリウム／ アクリルアミドコポリマー- 100	×	34	87.7
7	ポリアクリル酸ナトリウム／ アクリルアミドコポリマー- 100	キトサン 100	ポリアクリル酸ナトリウム／ アクリルアミドコポリマー- 100	×	34	87.0
8	ポリアクリル酸ナトリウム 100	アクリル系カチオン高分 子凝集剤 50	ポリアクリル酸ナトリウム 100	△	38	85.1
9	アクリル系カチオン高分 子凝集剤 50	アクリル酸ナトリウム／アクリ ルアミドコポリマー-100	アクリル系カチオン高分 子凝集剤	×	30	90.5
10	薬剤無添加			×	26	94.4

表1～4から、ポリアクリル酸ナトリウム、キトサン、ポリアクリル酸ナトリウムの順序で逐次添加することにより良好なフロックが生成され、固液分離の効率が向上することがわかる。20

### 【0033】

#### 実施例10

本発明によって得られた固液分離液を用いて、逆浸透膜処理の効果を試験した。実施例1で使用したさつま芋焼酎製造工程における蒸留粕（固体分濃度5.4重量%）1kgを3Lビーカーにとり、攪拌機で回転数を200rpmとした。これに、本発明のポリアクリル酸ナトリウムを100mg/kg加え5分間攪拌後、キトサンを100mg/kgを加えて5分間攪拌、更にポリアクリル酸ナトリウムを100mg/kg加えて5分間攪拌しフロックを生成させた。全量を一般定性ろ紙No2で自然ろ過した。得られたろ液の性状は、pH4.18、導電率3,090μS/cm、COD8,500mg/Lであった。30

### 【0034】

ろ液の500mlを、逆浸透膜を装着した平膜型加圧セル（膜面積32cm<sup>2</sup>）に、圧力1.0MPa、室温で通液した。逆浸透膜は、GEインストラクチャーオーター&プロセステクノロジー社製の酢酸セルロース膜を用いた。本操作により濃縮液100ml、透過液400mlを得た。濃縮液の性状は、pH4.08、導電率15,400μS/cm、COD42,000mg/L、透過液の性状は、pH4.03、導電率620μS/cm、COD1,700mg/Lとなり、良好に有機物が回収され、透過液も浄化された。40

### 【0035】

#### 実施例11

実施例10と同様にして逆浸透膜処理の効果を試験した。実施例5～9で使用したところを原料としたバイオエタノール製造プロセスから発生した蒸留粕（固体分濃度3.1重量%）1kgを3Lビーカーにとり、攪拌機で回転数を200rpmとした。これ50

に、本発明のポリアクリル酸ナトリウムを50mg/kg加え5分間攪拌後、キトサンを100mg/kgを加えて5分間攪拌、更にポリアクリル酸ナトリウムを50mg/kg加えて5分間攪拌しフロックを生成させた。全量を一般定性ろ紙No2で自然ろ過した。得られたろ液の性状は、pH4.20、導電率1,450μS/cm、COD3,800mg/Lであった。

#### 【0036】

ろ液の500mlを、逆浸透膜を装着した平膜型加圧セル（膜面積32cm<sup>2</sup>）に、圧力1.0MPa、室温で通液した。逆浸透膜は、フィルムテック社製のポリアミド複合膜を用いた。本操作により濃縮液50ml、透過液450mlを得た。濃縮液の性状は、pH4.28、導電率14,000μS/cm、COD37,000mg/L、透過液の性状は、pH4.08、導電率150μS/cm、COD390mg/Lとなり、良好に有機物が回収され、透過液も浄化された。10

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩城 公久

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 ダイヤアクリソリューションズ株式会社内

審査官 金 公彦

(56)参考文献 特開平09-187774 (JP, A)  
特開平01-224012 (JP, A)  
特開平11-000700 (JP, A)  
特開2001-037468 (JP, A)  
特開平01-310800 (JP, A)  
特開2006-217850 (JP, A)  
特開2001-161339 (JP, A)  
国際公開第2005/036942 (WO, A1)  
特表2007-511336 (JP, A)  
特開昭58-133898 (JP, A)  
特開平05-031307 (JP, A)  
特開平05-220488 (JP, A)  
特開昭57-032797 (JP, A)  
特開昭58-058200 (JP, A)  
特開昭57-127500 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 11/00 - 11/20  
B01D 21/01  
C02F 1/52 - 1/56  
B09B 1/00 - 5/00