

泡盛蒸留廃液の処理及び有効利用に関する研究 (1)

—蒸留廃液の性状について—

化学室 宮城周子・平良直秀・比嘉三利

1. はじめに

本県の特産品である泡盛の製造業は47業者あり、そのほとんどが中小零細企業である。泡盛の生産高は本土復帰後から年々増加し、平成4年の生産量は約15,000kℓ（アルコール度数30%換算）に達している。

泡盛製造に伴って蒸留廃液（モロミ粕）が排出され、その廃液量は年間約12,000～20,000 m³（廃液量原単位：0.80～1.33 m³/kℓ—泡盛）と推定されている。従来、同廃液は牛、豚の飼料として利用されていたが、近年、養豚業の大規模経営化に伴い、配合飼料が普及するようになり、蒸留廃液の飼料としての需要が減少している。このような状況の変化に伴って業界においては同廃液の処理対策に苦慮しているのが現状である。またロンドン国際条約により、有機系廃棄物等の海洋投棄も1995年から不可能となることが予想され、その処理処分は緊要な課題となっている。

泡盛蒸留廃液の性状についての詳細な知見はほとんどない。同廃液の処理、処分とその有効利用を図る上で同廃液の性状を把握することが極めて重要な課題となっている。本研究では、蒸留廃液の汚濁及び化学性状並びに固液分離法について検討し、2、3の知見を得たのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

泡盛の製造工程を図1に示すように蒸留廃液はモロミ蒸留工程から排出される。この廃液量の正確な計測事例はないが、モロミ仕込量をもとに米1トン仕込あたり約1.5～2 m³の廃液量が算出されている。

実験には、泡盛製造規模（米1～3トン/日仕込）が比較的大きい5泡盛製造工場の蒸留廃液を供試料とした。また泡盛の蒸留方式は常圧蒸留（蒸留温度約90～95℃）が主流であるが、近年、消

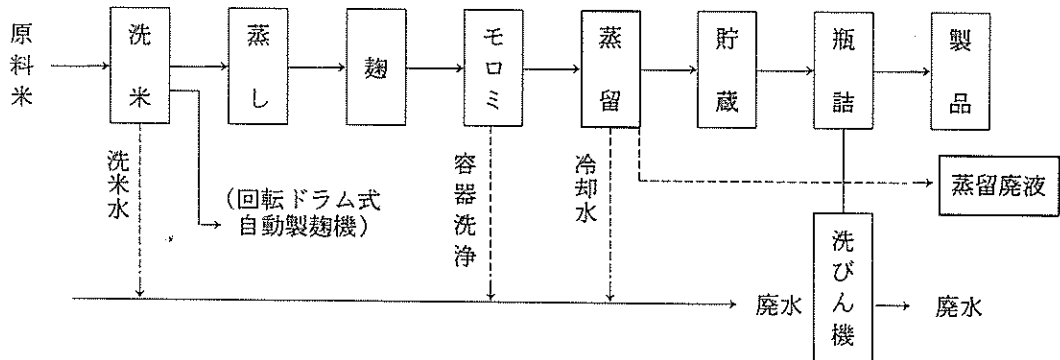


図1 泡盛の製造工程と廃水の排出源

費者ニーズの嗜好に合わせた酒質の多様化を図るため、減圧蒸留法（蒸留温度約45～50℃）を採用している工場がある。以下では、蒸留方式の違いによる蒸留廃液を採取し、その性状について比較検討した。

なお、蒸留廃液は採水後その変質腐敗を防止するため、冷蔵庫（温度5℃）に保存し分析に供した。

2. 2 分析方法

汚濁性状の分析は、JIS K 0102（1986）に準じ、一般無機成分については、JIS K 0102の硝酸と過塩素酸により前処理を行い、プラズマ発光（ICP）分析装置（島津製作所）で測定した。また全窒素の分析はケルダール法で前処理を行い、全窒素分析装置（三菱化成工業）で測定した。その他、水分測定は乾燥温度110℃法（常圧加熱）の食品分析ハンドブック（建昇社刊）に準じ、固形分の測定は下水試験方法（社団法人日本下水道協会）に準じて行った。

3. 結果及び考察

蒸留廃液の分析結果を表1に示す。なお、試料の分析は固形物を含む原液及び固形物を遠心分離（国産遠心機（株）、3,000rpm、15分間）した上澄水についてそれぞれ行った。

表1 蒸留廃液の分析結果

工 場	蒸 留 方 式	A		B		C		D		E	
		常 圧	常 圧	常 圧	常 圧	常 圧	減 圧	常 圧	減 圧		
	pH	4.00	3.46	3.39	3.54	3.52	3.49	3.78			
	外観	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁	灰黒色濁
	水分 (%)	92.3	94.2	92.9	93.3	92.6	94.2	91.5			
	BOD (mg/ℓ)	42,300 (33,300)	35,200 (22,700)	40,200 (35,900)	42,300 (28,500)	61,300 (37,500)	46,500 (22,700)	50,800 (30,700)			
	COD (mg/ℓ)	39,900 (26,500)	34,600 (17,000)	39,200 (24,600)	37,100 (27,800)	41,200 (29,600)	44,300 (24,600)	43,300 (24,300)			
	TOC (mg/ℓ)	(22,100)	(15,200)	(21,800)	(21,500)	(25,000)	(17,000)	(22,400)			
	SS (mg/ℓ)	(850)	(300)	(400)	(600)	(300)	(400)	(700)			
	全固形分 (mg/ℓ)	40,400	37,400	48,300	31,800	33,100	28,700	45,400			
	全蒸発残留物 (mg/ℓ)	67,700	59,400	69,600	64,900	71,600	55,900	81,300			
	強熱残留物 (mg/ℓ)	2,500	2,200	1,800	2,400	4,800	2,900	3,900			
	有機物 (mg/ℓ)	65,200	57,200	67,800	62,500	66,800	53,000	77,400			
	全窒素 (mg/ℓ)	4,200 (2,100)	4,000 (1,900)	5,000 (2,800)	4,400 (3,000)	5,500 (3,700)	4,100 (2,200)	6,700 (3,700)			
	粗蛋白質 (mg/ℓ)	26,900 (13,600)	26,800 (11,900)	19,600 (17,600)	22,900 (18,700)	25,300 (23,100)	19,100 (13,700)	30,600 (23,300)			
	PO ₄ ³⁻ (mg/ℓ)	900 (800)	1,400 (1,000)	1,000 (900)	1,200 (700)	1,300 (800)	1,000 (700)	1,600 (1,300)			

() 上澄液の分析値、有機物＝全蒸発残留物－強熱残留物、蛋白係数＝6.25

3. 1 汚濁性状

蒸留廃液の外観は灰黒色の粘稠性のある濁った廃液である。固形分が3.4~4.8% (34,000~48,000 mg/ℓ) と少なく、ほとんどが水分 (92~94%) である。また有機物量は52,000~77,000mg/ℓ で強熱残留物は2,200~4,800mg/ℓ を示し、有機質に富む廃液である。

pHは3.5~4.0の酸性を示す。泡盛醸造に使用する黒麹菌は、酸生産力(クエン酸等)が高いことが知られており¹⁾、この要因によりpHの低いことを示唆している。

汚濁指標であるBOD値は約35,000~46,000mg/ℓ、COD値35,000~44,000mg/ℓ で極めて高い汚濁を示す。ちなみに洗米廃水のBOD値は約10,000mg/ℓ 示すことから²⁾、蒸留廃液の場合、洗米廃水の約4倍の高い汚濁を示す結果が得られた。この汚濁指標は、九州地域の焼酎蒸留廃液³⁾ とほぼ同程度の汚濁性状を示す。

また蒸留方式の違いによる蒸留廃液の汚濁性状は、減圧蒸留廃液のBOD値が約50,000~60,000mg/ℓ と常圧蒸留法と比較して高い汚濁を示している。蒸留方式の違いによる汚濁性状の差異については明らかではないが今後、詳細な検討を加える必要がある。

遠心分離により固液分離を行った上澄液のBOD値は約22,000~35,000mg/ℓ を示すが、この値は原液に対して約37~50%のBODの低下であり、廃液の物理的処理によって、汚濁の大幅な軽減が図られることを示している。この固液分離は蒸留廃液の処理、処分にあって極めて有効的な処理法である。なお、今回の供試蒸留廃液の汚濁性状は、各工場間に顕著な差異は認められなかった。

以上の結果から、泡盛蒸留廃液はBOD、COD等の汚濁負荷量が極めて高く、未処理で放流すると環境汚染源となる可能性があり、なんらかの処理対策が必要である。

図2は、蒸留廃液のBOD値とCOD値の相関関係を示したものである。両者間には良好な相関性があり、 $BOD=1.04\text{ COD}+3989$ の関係式が得られた。この式からCODを測定してBODを推定することができる。

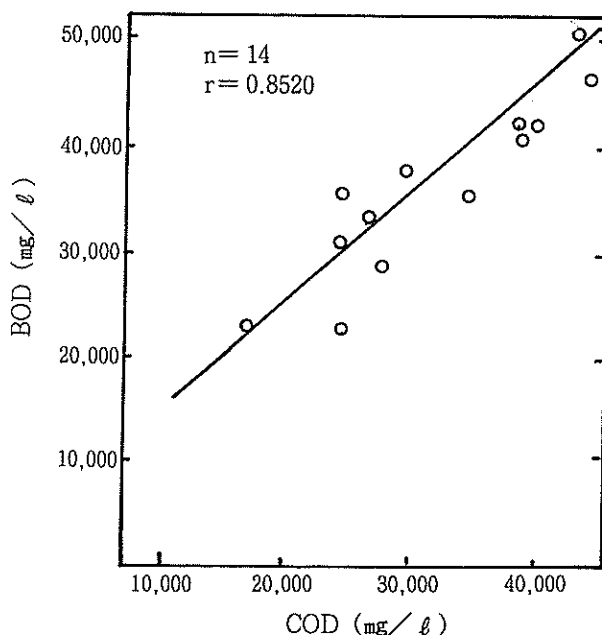


図2 BODとCODの相関図

3. 2 化学性状

表1、2に泡盛蒸留廃液中の無機成分の測定結果を示す。

カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) のアルカリ土類金属はそれぞれ、15~55mg/ℓ、70~191mg/ℓを示し、Mgの含有量が高い、また肥料の有用成分である窒素 (N)、リン (P) カリウム (K) の含有量はそれぞれ約4,000~6,700mg/ℓ、290~520mg/ℓ、310~490mg/ℓを示し、窒素 (N) 含有量の多いことが特徴であり、窒素肥料としての用途開発が期待できる。

カドミウム (Cd) 等の重金属類の含有量は総じて微量であり用途開発を促進する上で問題はないものと考えられる。蒸留廃液中の無機成分は原料米、モロミ仕込用水の水質及び仕込容器、蒸留機の材質等の影響を受けることが考えられるが、特に蒸留廃液は酸性を示すので、金属材料との接触によって重金属類の溶出が懸念されることから、その取扱いには注意が必要である。

表2 無機成分の分析結果

工 場	A		B		C		D		E	
	常 圧	常 圧	常 圧	常 圧	常 圧	減 圧	常 圧	減 圧	常 圧	減 圧
蒸 留 方 式										
マグネシウム (Mg) mg/ℓ	83.0 (74.0)	191 (175)	70.8 (71.0)	— (76.7)	109 (93.8)	80.9 (76.7)	142 (128)			
アルミニウム (Al) "	0.75 (0.01)	0.05 (ND)	0.05 (0.03)	15.3 (0.19)	1.05 (0.85)	0.01 (ND)	0.05 (0.10)			
けい素 (Si) "	68.5 (29.9)	298 (16.4)	44.3 (29.3)	— (2.50)	58.8 (2.11)	60.7 (2.50)	26.2 (13.7)			
カリウム (K) "	347 (304)	491 (224)	351 (343)	377 (243)	357 (266)	310 (243)	492 (385)			
カルシウム (Ca) "	15.2 (0.19)	35.5 (15.4)	18.5 (17.9)	— (13.2)	39.3 (8.31)	55.1 (14.0)	55.1 (16.7)			
クロム (Cr) "	0.10 (ND)	— (0.12)	0.02 (ND)	ND (ND)	0.02 (0.01)	ND (ND)	ND (ND)			
マンガン (Mn) "	4.50 (0.10)	— (0.46)	0.01 (—)	— (0.27)	5.50 (5.06)	1.90 (0.30)	7.00 (0.07)			
鉄 (Fe) "	2.15 (0.08)	— (0.08)	4.41 (—)	0.81 (ND)	1.25 (0.20)	ND (ND)	0.05 (0.01)			
銅 (Cu) "	0.70 (0.60)	0.21 (0.15)	0.23 (0.81)	0.65 (0.13)	1.95 (0.38)	2.40 (ND)	11.5 (0.36)			
ヒ素 (As) "	0.45 (0.08)	0.39 (0.12)	0.14 (0.70)	0.50 (0.15)	0.85 (0.17)	0.65 (0.10)	0.80 (0.13)			
カドミウム (Cd) "	ND (ND)	0.02 (0.01)	0.03 (ND)	0.02 (ND)	0.03 (ND)	0.01 (ND)	0.02 (0.01)			
水銀 (Hg) "	0.05 (ND)	ND (ND)	ND (ND)	ND (ND)	ND (ND)	ND (ND)	ND (ND)			
鉛 (Pb) "	0.10 (0.04)	0.07 (0.06)	0.13 (ND)	0.24 (ND)	0.04 (ND)	ND (ND)	ND (ND)			

() 上澄液の分析値、ND：検出限界以下、一欠測

3. 3 蒸留廃液の固液分離法の検討

3. 3. 1 pH調整法による固液分離

蒸留廃液は前述したように、物理的な固液分離により大幅な汚濁の軽減が図られる。従って、その効率的な固液分離法の確立は重要なことである。蒸留廃液中の懸濁物質は粘性が高く、自然沈降法による固液分離は困難である。

一般に、廃液中の懸濁物質は負の表面電荷を帯び、コロイド状態で分散している場合が多く、固液分離を困難にしている。一般的な固液分離方法としては、pH調整法及び凝集処理法が効果的であるとされている¹⁾。このことと関連して、洗米廃水の場合、pHを2～4附近に調整すると懸濁物質の分離性が向上することが認められている²⁾。そこで蒸留廃液のpH調整法による固液分離を試みた。

蒸留廃液は懸濁物濃度が高いため、原液のままでは沈降速度が遅く、その効果の判定が困難である。従って本実験では原液の3倍希釈廃液（懸濁物濃度約10,000mg/ℓ）を供試料とした。

ピーカー（7個）に試料を1000ml採取し、H₂SO₄（1N）とNaOH（7.5N）により、それぞれの初発pHを2～8と段階的に調整し、攪拌後静置して各pH域における固液分離性を調べた。その結果を表3、図3及び写真1にそれぞれ示す。

表3 pH調整沈降法による上澄液の外観

pH	フロック凝集状態	上澄液の外観	上澄液の濁り
2	不 良	茶 色 濁	大
3	不 良	茶 色 濁	大
4	良	茶黄色濁	小
5	良	〃	小
6	や や 良	〃	小
7	不 良	茶褐色濁	中
8	不 良	〃	大

各pH域における懸濁物質の界面沈降性は、3時間経過後ほぼ平衡状態になる。また、pH 2～4及びpH 7～8の場合はpH 5～6と比較して界面沈降速度は速い結果が得られた。しかし、懸濁物質の凝集性からみると、pH 4～5での上澄液は茶黄色を示し、濁度も低く、また沈降界面も明瞭である。これに対し、pH 2～3及びpH 6～8での上澄液の外観は黄色濁ないし茶色濁を示し、凝集性は総じて良くなかった。この結果からpH 4～5における凝集性は良好であり、蒸留廃液のpH調整法により固液分離を行うにあたっての最適pHは4～5が考えられる。

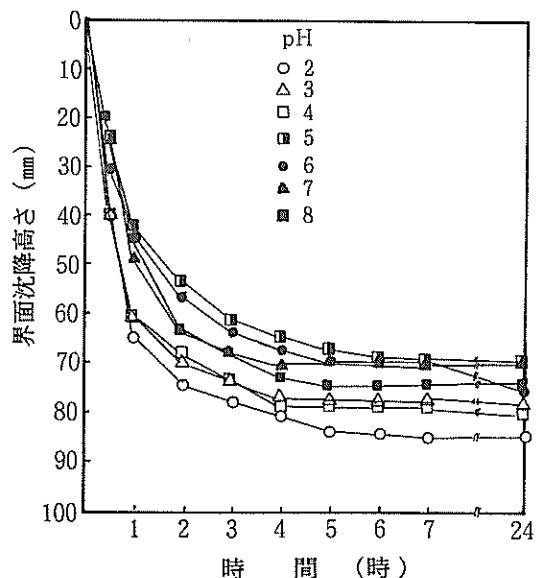


図3 pH調整法による懸濁物の沈降性

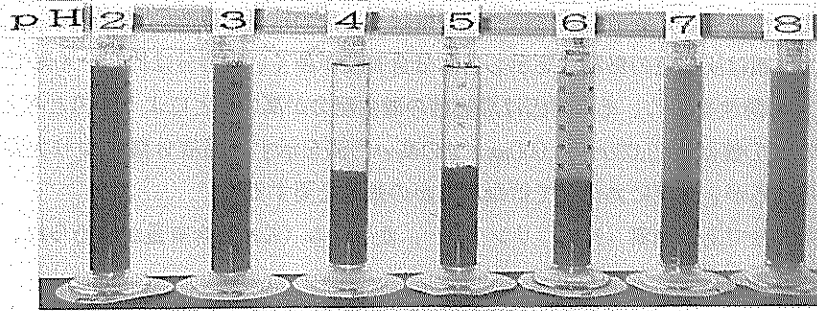


写真1 pH域における固液分離の外観

3. 3. 2 pH調整法と遠心分離法による固液分離

蒸留廃液のpH調整法により固液分離の効果が認められたが、同法の自然沈降法では時間を要することが難点である。固液分離を短時間に行うにはpH調整法に加えて遠心分離法を適用することが効果的な処理法と考え、以後ではpH調整法と遠心分離法の併用法による固液分離について検討した。

蒸留廃液（原液）の初発pHを2～8と段階的に調整し、遠沈管に各pH調整液を50ml入れ、回転数3,000rpm、時間15分間の条件で遠心分離を行い、各pH域における沈降物の高さを測定するとともに上澄液の外観の観察を行った。その結果を表4に示す。

表4 pH調整による遠心分離結果

pH	回転数 (rpm)	時間	沈降物の高さ	分離液の外観	浮遊物
2	3,000	15分	19 mm	茶色	多
3	"	"	"	淡茶色	多少
4	"	"	"	微黄色	少々
5	"	"	"	微黄色	少々
6	"	"	"	淡黄色	多少
7	"	"	"	茶黄色	多
8	"	"	"	茶褐色	多
対象（無調整）	"	"	17 mm	灰茶色	多

各pH域における沈降物の高さは19mmを示し、pH変化による顕著な差異はみられなかった。上澄液の外観はpH2～3及びpH7～8の場合は茶色ないし茶褐色を示し、濁度も高く、分離性も悪かった。これに対して、pH4～6の場合は淡黄色を示し、相対的に濁度は低く、分離性は良好である。特にpH4～5の固液分離性は他と比較して優れている。

以上の結果から、蒸留廃液のpHを4～5に調整後、遠心分離を行うことにより、短時間での固液分離が可能であることが分かった。

4. まとめ

泡盛製造工場から排出する蒸留廃液の処理、処分をはじめその有効利用に役立てるため、蒸留廃

液の汚濁及び化学性状並びに固液分離法について検討し、次の結果を得た。

- 1) 蒸留廃液の外観は灰黒色の粘稠性を示し、水分含有量が多く、固形分は約3～4%である。
- 2) pHは3～4の酸性を示し、その要因は黒麹菌の酸生産力が高いことによるものと考えられる。
- 3) 蒸留廃液のBOD値は約40,000～60,000mg/lの高い汚濁を示す。固液分離により大幅な汚濁の軽減が図られるが、放流にあたってはなんらかの処理を要する。
- 4) 肥料の有用成分である窒素(N)、リン(P)、カリウム(K)の含有量が認められ、その用途開発も期待できる。
- 5) 重金属類の含有量は微量であり、問題はないが、蒸留廃液は酸性を示すことから、金属類の接触によりその溶出の可能性もあり、取扱いには注意を要する。
- 6) 蒸留廃液の固液分離法として、pH調整(pH4～5)沈降法及びpH調整と遠心分離併用法での効果が認められ、特にpH調整法と遠心分離法の併用は効果的な処理法である。

以上、泡盛蒸留廃液の汚濁及び化学性状を明らかにしたが、今後の課題は同廃液の処理、処分及び効果的利用法の開発である。

謝 辞

終わりに、本研究を実施するにあたり、泡盛蒸留廃液の試料等の提供にご協力下さいました各泡盛製造工場に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 照屋比呂子、宮城勝治、沖縄県工業試験場業務報告 第10号 p61～68 1982
- 2) 比嘉三利、宮城周子、宮城勝治、沖縄県工業試験場業務報告 第10号 p51～60 1982
- 3) アルコール類製造に伴う濃厚廃液処理と有効利用に関する調査研究、p1～9 1987
(社)日本機械工業連合会、(社)日本産業機械工業会
- 4) 豊田環吉著、工業用水とその水質管理 p98～111 1972 昭晃堂

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。