

ビール粕炭化物の物性と燃焼特性*

佐藤清仁¹ 八木紀依¹ 岡本裕行¹
井上雅夫² 阿尻雅文³ 芝田隼次⁴

Physical Property and Burning Property of Spent Grain Charcoal

by Kiyohito SATO^a, Norie YAGI^a, Hiroyuki OKAMOTO^a,

Masao INOUE^b, Tadafumi AJIRI^c and Junji SHIBATA^d

a. Process Engineering Reserch & Development Lab., Asahi Breweries Ltd., Ibaraki 302-0106, Japan

b. Shin Nippon Air Technologies Co., Ltd., Chuo-ku, Tokyo 103-0021, Japan

c. Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

d. Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka 564-8680, Japan

The physical properties such as moisture content, ash content, volatile matter, fixed carbon and specific surface area were investigated on the spent grain charcoal, Ca(OH)₂ added spent grain charcoal and the sawdust charcoal. Moreover, the burning properties of these charcoals were examined.

The spent grain charcoal contains fixed carbon of 81 % and ash of 12 %, and the ash content is fairly high compared with that in the sawdust charcoal. The ash content increases to about 16 % when Ca(OH)₂ is added to the spent grain charcoal. The ash of spent grain charcoal contains 47 % of P, 22 % of Ca, 14 % of Mg, 13 % of Si and others.

The thermal analysis gives a superior information on the ignition and burning properties. The spent grain charcoal is inferior to the sawdust charcoal in the burning property of the ignition temperature and the burning period, because the ignition temperature is higher and the burning period is longer. The addition of Ca(OH)₂ to the spent grain improves the burning property of the obtained charcoal due to an increase in the surface area.

KEY WORDS : Spent Grain, Sawdust, Charcoal, Combustion, Burning Property, Physical Property

1. 緒言

ビール粕はビールの醸造工程から発生する廃棄物であり、ビール工場から排出される廃棄物の約 80 % を占めている。その量は、国内全体で平成 12 年度には年間約 70 万 t (含水率 80 %) に達したと推定される。ビール粕は、麦芽の殻皮が主成分であり、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、タンパク質などを多く含んでいる。これまでビール粕は、主に牛の飼料として利用されてきたが、近年ビール粕の有効利用に関するいくつかの研究が行われており、養殖魚の飼料(岸, 1996)、紙の原料(前田, 1994)あるいはコンポストとしての利用(小林ら, 1998)などが検討されている。また、バイオマスの新たな処理方法として炭化技術が考えられており、得られた炭化物は土壌改良材(小川, 1999)や固形燃料(Vasudevan *et al.*, 1985)として利用することが試みられている。

炭化物の燃焼特性を評価する手法として、熱重量分析や微分熱重量分析のような熱分析法が広く用いられている(Shah *et al.*, 1994)。Tartarelli らはウッドチップ、木の枝や枕木などのバイオマスを炭化したものについて、水分、灰分、揮発分、比表面積、DTG 分析を行い、その燃焼反応性について評価している。

本研究では、ビール粕を原料として、これを乾燥、圧縮成形、炭化処理することにより得られる炭化物(ビール粕成形炭と呼ぶ)

について、水分、灰分組成、揮発分、固定炭素量および比表面積などの物性について調べた。また、ビール粕成形炭の熱重量分析および微分熱重量分析を行い、その燃焼反応性を検討するとともに炭化物の物性との関連について検討した。ビール粕に Ca(OH)₂ を 2.5 % 添加したビール粕成形炭およびおが屑を原料とするオガ炭についても、同様に物性評価および熱重量分析を行い、ビール粕成形炭との比較を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料炭化物

実験に使用したビール粕はビール工場から入手した。ビール粕は機械的脱水を行って、含水率 67 wt % としたものをを用いた。ビール粕の乾燥には、熱風を下から送り込んで脱水済みビール粕を乾燥させる流動床方式の乾燥装置を用いた。

乾燥ビール粕を成形装置の上部から定量的に供給し、一軸スクリュウの回転によってビール粕は圧縮され加熱筒へと押し出される。加熱筒外面のヒータによって、加熱筒の内部は 200 ~ 400 °C 程度にまで加熱できる。乾燥ビール粕は圧縮と加熱の作用によって連続的に棒状に成形される。

ビール粕成形品の炭化には、ガス燃焼室の排気ガスを炭化室に一部還流することにより、着火から炭化までを行う熱風循環式炭化装置(品川ファーンズ(株))を用いた。ビール粕成形品は金属製のトレーに積載した上で台車上に積み上げた。1 枚のトレーには、約 400 mm の長さで切り揃えた成形品が 8 本積載できる。台車は炭窯炉本体と連結するようになっている。燃焼時に発生するガスは無臭化、無害化するために、炭化室の上に設けたガス燃焼室の

* 2000 年 12 月 1 日受付 2001 年 5 月 21 日受理

1. アサヒビール(株)生産技術研究所

2. 新日本空調(株)新事業開発部

3. 正会員 工博 東北大学教授 大学院工学研究科化学工学専攻

4. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: ビール粕, オガクズ, 木炭, 燃焼, 燃焼特性, 物理特性

バーナで強制的に燃焼される。炭化完了後は、台車を引き出し、冷却ボックスをかぶせて火を消した。このような工程によって、ビール粕成形炭が作られる。

試料炭化物には、ビール粕成形炭、Ca(OH)₂ を 2.5 % 添加したビール粕成形炭および市販のオガ炭 (株) マルシェ) を使用した。ビール粕成形炭、Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭は、上記の工程を経て最高温度 700 °C で炭化して得たものである。

2・2 炭化物の物性の測定

炭化物の表面の状態は、走査型電子顕微鏡 (S-4300, 日立製作所) を使用して観察した。炭化物の水分、灰分および揮発分は、それぞれ JIS M 8812 の記載の方法に従って測定した。灰分の元素組成は、灰化後にエネルギー分散型 X 線分析装置 (Noran Instruments) を使用して蛍光 X 線分析法により測定した。炭化物の比表面積は、高速比表面積・細孔分布測定装置 (NOVA 1000, Quantachrome) を使用して、N₂ ガス吸着 - BET 法により測定した。

2・3 熱分析

熱重量および微分熱重量分析 (TG 分析, DTG 分析と略記する) は示差熱重量同時測定装置 (EXSTAR 6000, セイコーインスツルメンツ) を使用して行った。昇温速度 20 °C / min, 流通空気量 50 cm³ / min の条件下で 25 °C から 1,000 °C まで昇温して、熱重量分析を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 炭化物の物性について

炭化物断面の電子顕微鏡写真を Fig.1 に示す。ビール粕成形炭はその破断面が平滑な表面を持っていることがわかる。一方、Ca(OH)₂ を添加したビール粕成形炭は表面の凹凸が著しく増加しており、後に述べる比表面積の増加とよく対応している。オガ炭についても Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭と同様にその表面は、凹凸の激しい状態になっていることがわかる。

炭化物の水分量、灰分量、揮発分量、固定炭素量および比表面積の測定結果が Table 1 に示されている。炭化物の水分量については、オガ炭が最も高く 6.5 wt % である。ビール粕成形炭は水分量が最も低く 1.4 wt % であり、オガ炭の水分量の約 20 % である。Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭の場合も 2.4 wt % と低い値を示している。

Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭の灰分量は最も高く、15.5 wt % である。ビール粕成形炭の場合もその灰分量は 11.8 wt % と高い値

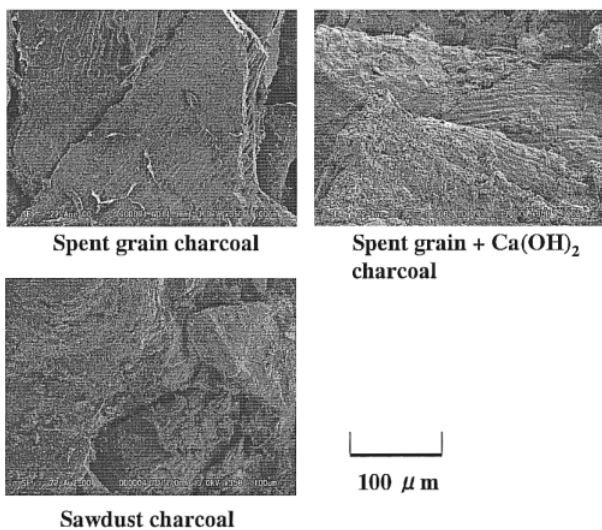


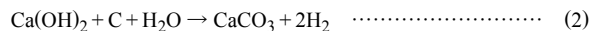
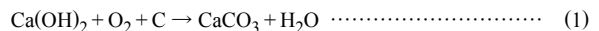
Fig.1 SEM photographs of charcoals.

Table 1 Proximate analysis and specific surface area of charcoals

Charcoals Property	Spent grain	Spent grain+Ca(OH) ₂	Sawdust
	charcoal	charcoal	charcoal
Moisture content(wt %)	1.4	2.4	6.5
Ash content(wt %)	11.8	15.5	2.1
Volatile matter(wt %)	5.6	10.3	9.9
Fixed carbon(wt %)	81.2	71.8	81.5
Specific surface area(m ² /g)	28.9	41.6	40.3

を示す。これに対して、オガ炭は 2.4 wt % と灰分量が非常に少ない。揮発分については、Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭とオガ炭が約 10 wt % 含有しているのに対して、ビール粕成形炭の場合は、5.6 wt % と約半分値である。固定炭素量については、ビール粕成形炭とオガ炭がほぼ同じ値を示した。

比表面積については、Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭とオガ炭が約 40 m² / g の高い値を示している。Ca(OH)₂ を添加することによりビール粕成形炭の比表面積は、29 m² / g から 42 m² / g に増加する。KOH や NaOH のようなアルカリの添加は炭化物の比表面積を増加させることがわかっている。高い比表面積をもつ活性炭を作る際の賦活作用に対して、アルカリ添加が大きな役割を果たすことが知られている。ビール粕に Ca(OH)₂ を添加して、乾燥・成形・炭化する場合にも Ca(OH)₂ が表面積を増加させる作用をしていることが推定できる。Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭の X 線回折測定を行った結果は Fig.2 に示されている。X 線回折パターンには CaCO₃ の強いピークが認められる。このことから、Ca(OH)₂ の作用機構は次のようであると考えられる。



式 (1) の反応の平衡定数は、熱力学的計算から 100 °C のとき 1.27 × 10⁶⁴, 500 °C のとき 2.72 × 10³⁰ と算出され、一方、式 (2) の反応の平衡定数は 500 °C のとき 5.63 × 10² となる。Table 1 に示されているように、炭化物中の水分量は Ca(OH)₂ の添加により増加し、固定炭素量は Ca(OH)₂ の添加により減少する。これらのことから、式 (1) の反応が支配的であると考えられる。添加した Ca(OH)₂ が

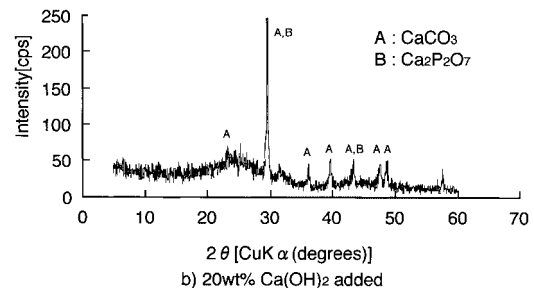
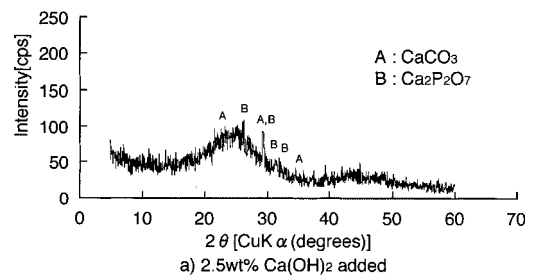


Fig.2 X-ray diffraction patterns for spent grain charcoal containing Ca(OH)₂.

炭化物中の炭素または官能基の炭素と反応して CaCO_3 を形成し、その結果炭化物の表面積を増加させたと考えられる。 Ca(OH)_2 の添加量が 2.5 wt % と少ないために、比表面積の値は約 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ にとどまったと思われる。表には示していないが、 Ca(OH)_2 を 20 wt% 添加したとき、得られた炭化物の比表面積は約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ となることが確認されている。

3種の炭化物について細孔分布を調べたところ、3種の炭化物ともに、直径 $20 \sim 30 \text{ \AA}$ のポアが多く見られることが確認された。

灰分の組成の分析値は Table 2 に示されている。ビール粕成形炭の場合リン、カルシウム、マグネシウム、シリカの割合が大きい。それに対してオガ炭の場合は、多種の成分が含まれており、カリウム、カルシウム、ナトリウムが大きな割合を占めている。 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭の場合は、 Ca(OH)_2 を添加したためにビール粕成形炭と比較してカルシウムの割合が大きくなった。 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭におけるその他の成分の重量%の減少は、カルシウムの重量%の増加に伴う相対的な減少である。ビール粕成形炭とオガ炭の灰分量および灰分組成の違いは、原料のビール粕は穀物由来、オガクズは木材由来という原料の違いによるものであると考えられる。

3・2 炭化物の TG/DTG 分析

炭化物の TG 分析の結果を Fig.3 に示す。燃料用、特に調理用燃料として利用されているオガ炭は燃焼開始温度は $539.5 \text{ }^\circ\text{C}$ で、燃焼終了温度は $660 \text{ }^\circ\text{C}$ であることがわかる。これに対して、ビール粕成形炭の場合には、燃焼開始温度は $564 \text{ }^\circ\text{C}$ とオガ炭よりも $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 高い値を示す。また、燃焼終了温度は $719 \text{ }^\circ\text{C}$ とオガ炭よりも $59 \text{ }^\circ\text{C}$ 高い値を示した。このことは、ビール粕成形炭の着火性および燃焼性が悪いことを意味する。しかしながら、 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭の場合には、燃焼開始温度と燃焼終了温度が $495 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $639 \text{ }^\circ\text{C}$ と最も低い値を示した。ビール粕成形炭と比較して、燃焼開始温度と燃焼終了温度がそれぞれ $69 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $79 \text{ }^\circ\text{C}$ 低下しており、 Ca(OH)_2 の添加により着火性および燃焼性が改善されたことを示している。 Ca(OH)_2 を石炭等に混ぜて燃焼させた場合、燃焼性が向上することが知られている (Freeman *et al.*, 1992)。この実験で、 Ca(OH)_2 を添加した場合の燃焼開始温度がビール粕炭と比較して $70 \text{ }^\circ\text{C}$ も低下したのは、 Ca(OH)_2 の添加により炭化物の表面積が増加し、その結果、着火性および燃焼性が向上したためであると考えられる。TG 曲線より燃焼時間を計算することができる。昇温速度は $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定されているので、(燃焼終了温度-燃焼開始温度)/($20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) の関係から燃焼時間が算出される。ビール粕成形炭の場合に 7.8 min 、 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭では 7.2 min となり、オガ炭の 4.8 min と比較して長いので、ビール粕成形炭は燃焼速

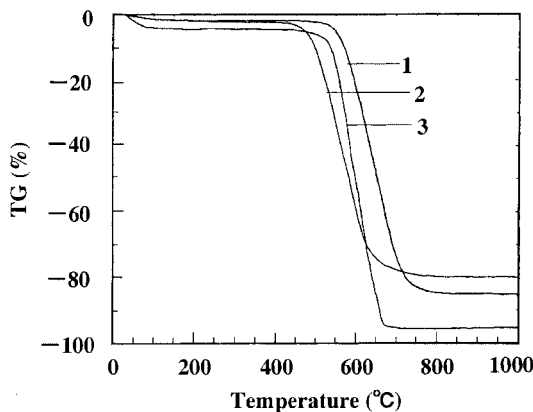


Fig.3 Thermogravimetric analysis of charcoals. (Sample 1: spent grain charcoal, sample 2: spent grain +Ca (OH)₂ charcoal, sample 3: sawdust charcoal)

Table 2 Element analysis of charcoal ash (wt%)

Element	Charcoal	Spent grain +Ca(OH) ₂	Sawdust
	charcoal	charcoal	charcoal
Na	N.P.	N.D.	9.8
Mg	13.7	9.3	1.8
Al	N.D.	N.D.	1.9
Si	13.3	9.6	3.8
P	46.5	34.3	1.8
S	N.D.	N.D.	4.8
Cl	N.D.	N.D.	5.7
K	5.0	3.9	24.9
Ca	21.5	42.9	24.4
Fe	N.D.	N.D.	11.7

度が遅いことがわかる。

炭化物の DTG 分析結果を Fig.4 に示す。炭化物の DTG 分析では、3種の炭化物とも燃焼反応による大きなピークが $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度帯に1つだけ認められる。オガ炭の場合 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で小さなピークが見られるが、これはオガ炭が水分を多く含んでいるために、水分の揮発による重量減少と考えられる。最大重量減少温度は、ビール粕成形炭の場合は $646 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭の場合は $582 \text{ }^\circ\text{C}$ 、オガ炭の場合は $577 \text{ }^\circ\text{C}$ である。この結果から、 Ca(OH)_2 の添加によりビール粕成形炭は燃焼時の最大重量減少温度が低下し、オガ炭と同程度となることがわかる。最大重量減少温度での重量減少量は、オガ炭で $1.56 \text{ mg}/\text{min}$ 、ビール粕成形炭と Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭では $1.15 \sim 1.20 \text{ mg}/\text{min}$ となり、オガ炭が高い値を示している。

瀝青炭の場合、揮発分の放出が緩やかなため、揮発分の燃焼と固形分の燃焼が同時に起こり、DTG 分析を行うと1つの大きなピークが観察されることが知られている (Tartarelli *et al.*, 1987)。本実験で用いた炭化物の DTG 分析においても、1つの大きなピークしか観察されなかったことから、これらの炭化物は、揮発分の放出が穏やかであり、揮発分の放出・燃焼と固形分の燃焼が同時に起こると考えられる。

4. 結 言

ビール粕成形炭、 Ca(OH)_2 添加ビール粕成形炭およびオガ炭について、水分、灰分、揮発分、固定炭素量および比表面積などの物性を調べ、炭化物の燃焼反応性とこれらの物性の関係について

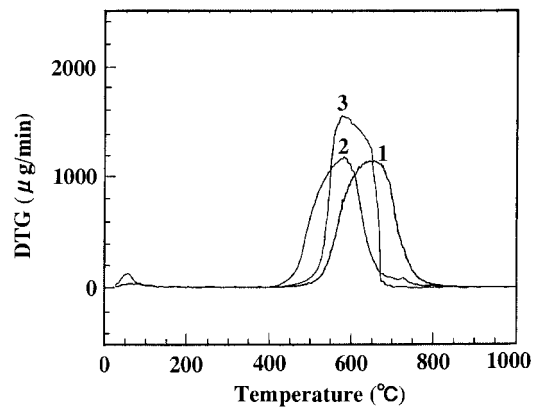


Fig.4 Derivative thermogravimetric analysis of charcoals. (Sample 1: spent grain charcoal, sample 2: spent grain+Ca(OH)₂ charcoal, sample3: sawdust charcoal)

検討した。

ビール粕成形炭には約 81 % の固定炭素と約 12 % の灰分が含まれており、おが屑を原料とするオガ炭に比べて灰分量は極めて多い。Ca(OH)₂ を添加すると、炭化物中の灰分はさらに増加し約 16 % となる。ビール粕成形炭の灰分には、約 47 % の P、約 22 % の Ca、約 14 % の Mg、約 13 % の Si が含まれている。一方、オガ炭の灰分としては、約 25 % の K、約 24 % の Ca、約 12 % の Fe、約 10 % の Na が含まれており、ビール粕成形炭とその灰分組成は全く異なる。

熱分析法は炭化物の着火性や燃焼性を評価する 1 つの方法となりうるということがわかった。ビール粕成形炭はオガ炭と比較して燃焼開始温度が高く、燃焼に要する時間が長く、着火性および燃焼性に劣る。ビール粕成形炭および Ca(OH)₂ 添加ビール粕成形炭には、灰分量が約 12 wt % および約 16 wt % 含まれており、これが炭化物の着火性や燃焼性を悪化させる原因となる。Ca(OH)₂ をビール

粕に添加して炭化すると、Ca(OH)₂ の添加による炭化物の比表面積の増加のために燃焼開始温度および最大重量減少温度がオガ炭と同程度まで低下し、着火性および燃焼性が改善される。

引用文献

- 1) 岸聡太郎; ビール粕を原料とした麦芽たん白の分離プロセス, 粉体と工業, Vol. 28, No. 10, p. 61-69, (1996)
- 2) 前田博伸; モルトフィード(ビール粕)の紙への利用について, 包装技術, Vol. 32, No. 4, p. 356-360, (1994)
- 3) 小林富士男・山下晋司; モルトフィードの高速コンポスト化技術, 月刊エコインダストリー, Vol. 3, No. 7, p. 18-24, (1998)
- 4) 小川 真; 熱帯農林業における共生微生物・炭の利用と炭素固定, 土と微生物, Vol. 53, No. 2, p. 73-79, (1999)
- 5) Vasudevan, P. and Gujral, G. S.; "Potential of Underexploited Weeds as Bioenergy Resource," *Bioenergy*, Vol. 84, p. 162-165, (1985)
- 6) Shah, M. R., Raza, M. Z. and Ahmed N.; "Characterization of Lakhra Coal by TG / DTG," *Fuel Science Technology Int'l*, Vol. 12, p. 85-89, (1994)
- 7) Tartarelli, R., Giorgini, M., Ghetti, P. and Belli, R.; "DTG Combustion Behavior of Charcoals," *Fuel* Vol. 66, p. 1737-1738, (1987)
- 8) Freeman, M. C. and Vore, P. A.; "Estimation of Exhaust gas of the artificial coal including the absorbent," *Sekitan Riyuu Gijyutsu Jyuhou*, 石炭利用技術情報, Vol. 13, p. 11-13, (1992)