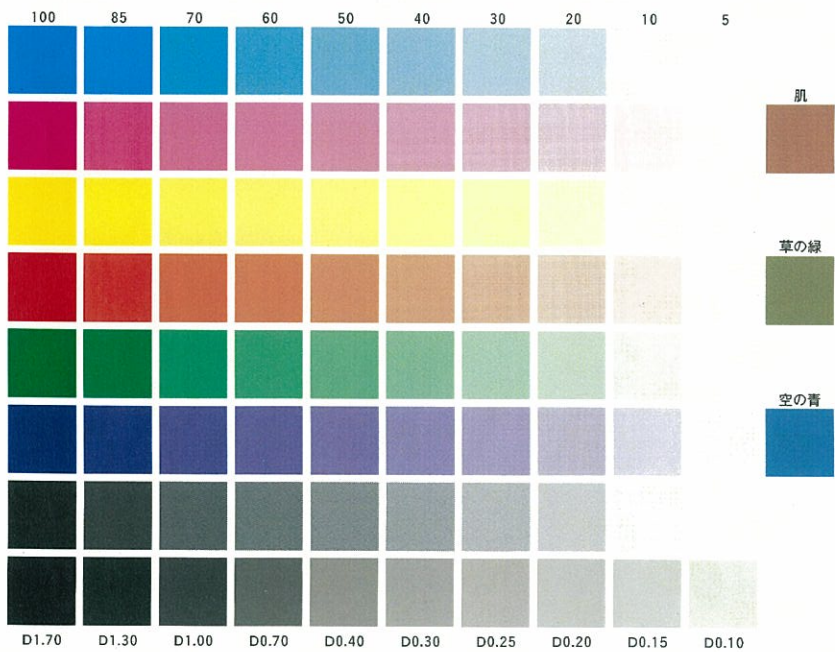


We conduct many of these
 We conduct many of these
 We conduct many of these



We conduct many of these
 We conduct many of these
 We conduct many of these

ビール製造工程から生じる麦芽穀皮の 有効利用に関する研究



2004年3月

岡本 裕行

目次

	頁
第1章 緒論	1
参考文献	4
第2章 高温高圧処理によるビール粕の燃料化	
2.1 緒言	5
2.2 試料および実験方法	6
2.3 実験結果および考察	9
2.3.1 高温高圧反応による燃料化	9
2.3.2 反応生成物の水溶液成分の処理	13
2.3.3 システム化と経済性評価	15
2.4 結言	17
記号	19
参考文献	20
第3章 ビール粕を原料とする成形炭の製造および製造装置の開発	
3.1 緒言	22
3.2 試料および実験方法	23
3.2.1 原料および試薬	23
3.2.2 乾燥装置および乾燥実験の方法	23
3.2.3 成形装置および成形実験の方法	24
3.2.4 炭化装置および炭化実験の方法	25
3.3 実験結果および考察	26
3.3.1 ビール粕の乾燥	26
3.3.2 乾燥ビール粕の成形	27
3.3.3 ビール粕成形品の炭化	29
3.3.4 熱収支	31
3.4 結言	33
参考文献	35

第4章	ビール粕成形炭の物性評価	
4.1	緒言	36
4.2	試料および実験方法	36
4.3	実験結果および考察	37
4.3.1	ビール粕成形炭の物性	37
4.3.2	ビール粕成形炭のTG/DTG分析	41
4.4	結言	43
	参考文献	44

第5章	ビール粕成形炭の燃焼特性	
5.1	緒言	45
5.2	従来の木炭評価方法	46
5.3	燃焼速度測定装置の開発	46
5.3.1	燃焼速度測定装置の試作	46
5.3.2	実験結果および考察	50
5.4	燃焼ガス温度測定装置の開発	52
5.4.1	燃焼ガス温度測定装置の試作	52
5.4.2	実験結果および考察	53
5.5	結言	55
	記号	56
	参考文献	57

第6章	ビール粕成形炭の水質浄化特性	
6.1	緒言	58
6.2	試料および実験方法	59
6.2.1	原料および試薬	59
6.2.2	実験方法	60
6.3	実験結果および考察	63
6.3.1	溶存有機物の除去特性	63
6.3.2	溶解性窒素の除去特性	64
6.3.3	溶解性リンの除去特性	65
6.3.4	pH変化と使用済炭のSEM観察	66

6.3.5	水酸化カルシウム添加によるリンの溶出制御	67
6.3.6	炭酸カルシウムの添加によるリンの溶出制御	69
6.4	結言	71
	参考文献	72

第7章	結論	73
-----	----	----

謝辞

研究業績

第1章 緒論

地球環境保全のための環境技術開発において、食品製造メーカーでの有機性廃棄物の削減および再資源化は最も遅れた分野である。2001年5月に食品リサイクル法が施行され、食品メーカーではようやく取り組みを開始したばかりである。食品廃棄物の主な用途および処理法は家畜飼料化や肥料化に限られているために供給過剰の状態であり、安定した処理やかかったコストの回収が望めない状況にある。

平成14年度には、我が国では692万KLの国産ビール・国産発泡酒が1年間に生産され、その醸造には多量の麦芽と大麦が使用されている。ビール工場のゼロエミッション化を達成し、安定したビール生産を行うためには、ビール工場から排出される各種廃棄物を有効に再資源化することが求められている。ビールや発泡酒の醸造工程で排出される麦芽や大麦の殻皮はビール粕と呼ばれている。国内のビール会社大手4社の工場から発生するビール粕の量は、平成14年度には年間約73万トン（含水率80%相当）に達したと推定され、ビール工場から排出される廃棄物の約80%を占めている。

ビール粕はセルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分¹⁾とし、たんぱく質や灰分を多量に含んでいる。工程から発生した状態では含水率は高く、その値は約80%である。ビール粕は非常に腐敗し易く、発生直後速やかに脱水処理される必要がある。現在までは脱水処理されたビール粕（含水率65%）のほとんどが肉牛・乳牛向けの家畜飼料用として消費されている。腐敗防止技術が強く求められており、大谷²⁾や北川ら³⁾はビール粕を乳酸発酵させて長期保管を可能とする技術について研究を行った。ビール粕を家畜飼料に使用することは、肉牛飼育において有用性が認知されてきてはいるものの、水分を多量に含み、輸送コストが大きく、売却はできてもビール粕処理全体で考えるとコスト取支はマイナスとなっている。家畜飼料としての需要は、とうもろこしなどの他の家畜飼料相場の影響を受け、安定的な供給が困難であるという問題がある。

ビール粕を家畜飼料以外の用途に使用するための目的で、これまで様々な研究がなされてきた。前田はビール粕を代替パルプとして利用することを研究しており、最終製品の用途にもよるが、木材パルプに対してビール粕を8~40%まで添加可能であると報告している⁴⁾。岸はビール粕にさらに加水してロールミルを使

って粉碎し、ビール粕の主成分である蛋白質と繊維質を分離する技術を開発した⁵⁾。岸らによって分離されたビール粕の蛋白質画分は、養殖魚用飼料として有効に活用できることが示野らによって確認されている⁶⁾。ビール粕から分離された繊維質画分については、下痢症状を改善する機能性食品として使える可能性があることが石脇によって報告されている⁷⁾。八木橋はビール粕を発酵させて製造した肥料が、牛糞堆肥よりも少量で生育増加効果があり、多量に施肥しても生育障害がないなどの効果について報告している⁸⁾。中村はビール粕を活性汚泥処理設備から発生する余剰汚泥と混合して燃焼させ、エネルギーを蒸気として回収するシステムを開発⁹⁾し、その後安定的に稼働させている。以上の取り組みは、一部では実用化されているが、コスト収支が家畜用飼料化の場合と同等かそれ以下であるために設備の減価償却コストが大きなものとなり、家畜用飼料化に匹敵する用途には発展していない。

本研究では、ビール粕の新たな有効利用法の開発を目指している。この目的を達成するために、①安定した需要がある素材への変換方法と技術の開発、②付加価値の高い機能性材料に変換する方法と技術を開発するという2つの方針で研究を行った。

ビール粕を高温高圧条件下で、触媒を用いて水と反応させ、燃料へ変換する技術の開発を試みた。高温高圧条件下での水との反応が利用できれば、ビール粕に含まれている水分を蒸発させる必要がなく、製造のためのエネルギーの削減が期待できる。ビール製造工程では大量のエネルギーが消費されており、ビール粕そのもののエネルギーを利用することは、化石燃料の消費を抑える意味で意義があり、炭酸ガス排出抑制への貢献が期待できる。ビール粕を変換して製造した燃料をビール工場内で利用できれば、ビール粕変換素材の販路を構築しなくて済む利点もある。アサヒビール(株)博多工場において発生するビール粕全量を、エネルギー源として使用するものと仮定して試算すると、工場で使用する化石燃料の約25%が削減できるとの結果を得た。ビール粕の燃料化研究を行う工学的価値は大きいと考え、本研究に取り組んだ。

ビール粕を付加価値の高い機能性材料に変換する方法として、炭化処理に着目した。岸本は木炭を調理用燃料として使用すると、燃焼時に発生する遠赤外線的作用ですばやく加熱され、うまみ成分が漏ししないことを報告している¹⁰⁾。谷田貝は、その著書の中で木炭の用途について従来の燃料用途の他に、広い比表面積を生かして各種吸着材、土壌改良材、水質浄化材などに利用できることを述べて

いる¹¹⁾。桑垣らはカラマツ炭やオガライト炭を微生物担体として用いて水質浄化実験を行い、オガライト炭を使用した水槽では透視度、COD、アンモニア態窒素の除去効果が顕著であったことを報告している¹²⁾。本研究ではビール粕の炭化技術の開発、炭化製造プロセスの開発および炭化物の応用技術について研究を行った。

第1章は緒論であり、本研究の目的と必要性について述べた。

第2章では、ビール粕を高温(200~350°C)、高圧(7~18MPa)条件下でニッケル触媒あるいはアルカリ触媒を用いて水と反応させ、油状燃料あるいは気体燃料に変換するプロセスを提案した。さらに、提案したプロセスについてコスト試算を行った。

第3章では、脱水後のビール粕を熱風で乾燥させ、加熱しながら高圧で圧縮して成形品を作成し、これを低酸素雰囲気下で炭化するビール粕炭製造装置を開発するとともに、得られたビール粕成形炭の物性評価を行った。

第4章では、第3章で製造されたビール粕成形炭の特性として、比表面積測定や蛍光X線分析による灰分中のミネラル組成分析等を行うとともに、燃料として用いた場合を想定して微分熱重量分析および示差熱重量同時測定を行った。

第5章では、ビール粕成形炭を燃料として用いた場合の燃焼特性を評価するために、燃焼速度測定装置と燃焼ガス温度測定装置を作成し、燃焼速度ならびに燃焼温度から炭化物の燃焼特性を定量化する方法を開発した。

第6章では、ビール粕成形炭を微生物担体として用いて水質浄化に適用する可能性について検討した。公共水域の水源として霞ヶ浦湖水を対象として選び、水質浄化の可能性を調べた。水中の有機物と窒素に着目し、除去能力を木炭と比較した。ビール粕にはリンが含まれており、ビール粕成形炭からのリンの溶出が懸念されたことから、リンの溶出を制御する技術について検討を行った。

第7章は結論であり、本研究の各章で得られた結論を要約し、本研究の工学的価値について述べている。

参考文献

- 1) Behmel, U. and Meyer-Pittroff, R.; "Energy from Production-Specific Waste", Brauwelt International, Vol.1, pp.48-55 (1995)
- 2) 大谷隆哉, 横田豊一, 奥村康, 藪内精三; "ビール粕の有効利用", アサヒビール研究所報告, Vol.27, pp.103-113 (1997)
- 3) 北川泰, 岩淵千賀子, 八木紀依; "サイレージ保存性改良方法の検討", アサヒビール研究所報告, Vol.35, (1997)
- 4) 前田博伸; "省資源・再利用を考えた包装 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, pp.356-360 (1994)
- 5) 岸聰太郎; "ビール粕を原料とした「麦芽たん白(MPF)」の分離プロセス", 粉体と工業, Vol.28, pp.61-69 (1996)
- 6) 示野貞夫, 美馬孝好, 木下浩樹, 岸聰太郎; "ブリ稚魚飼料に対する粉末麦芽タンパク質の配合", 日本水産学会誌, Vol.60, pp.521-525 (1994)
- 7) 石脇尚武; "Development of High Valued Use of Spent Grain by Fractionating Technology," Master Brewers Association of the Americas Summary (1999)
- 8) 八木橋信治; "大地への循環, ビール粕を有機質肥料に", バイオサイエンスとインダストリー, Vol.59, pp.39-40 (2001)
- 9) 中村吉秀; "ビール粕・脱水汚泥焼却ボイラの稼働状況と評価について", アサヒビール第35回技術研究報告会要旨(1990)
- 10) 岸本定吉; "木炭と食品", New Food Ind., Vol.32, pp.32-37 (1990)
- 11) 谷田貝光克; "木炭の特性とその利用", 木材工業, Vol.52, pp.472-477 (1997)
- 12) 桑垣整, 田村勝美; "炭材を微生物担体として用いた水浄化法及び脱臭法", 木炭と木酢液の新用途開発研究成果集, pp.275-283 (1990)

第2章 高温高圧処理によるビール粕の燃料化

2.1 緒言

ビール工場からは、大麦の殻皮を主体としたいわゆるビール粕が仕込工程より排出される。これまでビール粕は乳酸発酵処理を施した後、主に乳牛・肉牛用飼料として利用されてきたが、為替相場や穀物相場の変動の影響を受けてビール粕の需給バランスは不安定な状況にあり、ビール粕処理の安定化のためには、飼料以外の処理方法の開発が急務となっている。

これまで様々な方法が検討されている¹⁾²⁾³⁾が、飼料化に匹敵する量が処理されるまでには至っていない。ビール粕のサーマルリサイクルを行う試みも行われているが、高い含水率のため大量の補助燃料が必要であるなどの問題がある。横山らは木材や下水汚泥、焼酎粕等をアルカリ触媒存在下、高温高圧で処理することによりオイル状の物質に変換できることを報告している⁴⁾⁵⁾⁶⁾。その際、副生成物として有機物を含んだ水溶液が生成するのでその処理の検討が必要となる。有機物を含有する水溶液の処理については、澤山らは下水汚泥や生ゴミの熱化学変換とメタン発酵との組合せ処理を報告している⁷⁾⁸⁾。一方、美濃輪らはセルロースを原料としたガス化の研究から、ガス化は高分子のバイオマスが一旦水に可溶性低分子に分解して進行すること及びセルロースを高温高圧処理して生成した水に可溶性物質がガス化の原料となることを報告している⁹⁾。Boocockらはニッケル触媒を用いたオイル化を報告している¹⁰⁾。Butnerらは大量のニッケル触媒の存在下で、同じく高温高圧で処理することによりメタンを主成分とする気体燃料に変換できることを報告している¹¹⁾。これらの技術をビール粕に応用できれば、副産物であるビール粕の安定処理及び燃料製造による省エネルギー、ひいては化石燃料使用量の削減に役立つと考えられる。

この章では、触媒や反応条件を変えてビール粕を直接熱化学変換し、燃料製造を試みた。その際、副生成物として生成する有機物を含んだ水溶液の処理方法として、メタン発酵処理とガス化処理を試みた。さらに、有効と考えられる処理システムを構築し、そのコスト評価を行った¹²⁾。

2.2 試料および実験方法

実験に使用したビール粕はアサヒビール(株)の工場から入手した。ビール粕は通常、機械的脱水を行ってから飼料化するので、脱水前のビール粕(含水率 77.4wt%)と脱水後のビール粕(含水率 67.1wt%)の2種類を用いた。含水率は 105°C 恒量乾燥により、灰分は 600°C 恒量燃焼により求めた。元素組成は元素分析計(Carlo Erba, NA-1500)で測定し、発熱量は発熱量計(島津製作所, CA-4PJ)で測定した。触媒は、アルカリ触媒として炭酸ナトリウム(和光純薬)を、ニッケル触媒としてラネーニッケル(和光純薬)を、ガス化用のニッケル触媒として工業用触媒(Engel-hard, NI-3288)をそれぞれ用いた。工業用ニッケル触媒は 60-200mesh に粉砕し、H₂ 気流中で還元後に使用した。

反応は通常の磁気攪拌式のステンレス製オートクレーブ(内容量 0.12dm³ 及び 0.3 dm³)を用いて行った。所定量のビール粕と触媒をオートクレーブ中に入れて、窒素ガスで容器内の空気を置換した後、反応中の水の蒸発を抑えるために窒素ガスで 3MPa まで加圧した。電気炉で加熱して反応を開始し、所定温度に到達後、その温度で 30 分間保持した。保持時間終了後、電気炉を取り外して室温まで冷却した。実験条件を Table 2-1 にまとめて示す。

冷却後、室温の状態下で湿式ガスメータを介してオートクレーブ中のガスをサンプリングバッグに捕集し、次にオートクレーブ底のスラリーを回収し、スラリーを重ろろ過して水溶液と固体残渣に分離した。固体残渣は蒸留水で洗浄し、ろ過により得られた洗浄水は水溶液の一部とした。オートクレーブ中に付着して残った固体残渣はアセトンに溶解させて回収した後、70°C まで加温してアセトンを蒸発させて固体残渣の一部とした。Run1~3 の場合は水溶液と固体残渣との分離性が悪かったので吸引ろ過により分離した。なお、ニッケル触媒を用いた実験では触媒は固体残渣の一部として回収した。

ガス生成量は湿式ガスメータ(品川精器, W-NK-0.5)で、ガス組成はガスクロマトグラフ(島津製作所, GC-9A と GC-12A; カラム, MS-5A, Porapak-Q と Squalan)を用いて測定した。水溶液については、pH を pH 試験紙で、全有機炭素量(TOC)を TOC 計(島津製作所, TOC-5000A)で測定した。Run1~7 で得られたの水溶液成分については、CODcr を多項目迅速水質分析計(HACH, DR/2010)で測定した。また水溶液成分の一部はメタン発酵分解性の測定に供した。固体残渣については、元素組成と発熱量を原料と同様の方法で測定した。

Table 2-1 Reaction conditions

Run	Temp. [°C]	Pressure [MPa]	Catalyst	Cat.Amount [%] ^a	Dehydration of feed
1	200	7	non	---	
2	200	7	non	---	○
3	300	13	non	---	
4	300	13	Na ₂ CO ₃	4.32	
5	300	13	Na ₂ CO ₃	4.33	○
6	340	17	Na ₂ CO ₃	4.45	
7	340	17	Na ₂ CO ₃	5.16	○
8	340	17	Na ₂ CO ₃ Raney Ni	4.60 4.70	
9	340	17	Na ₂ CO ₃ Raney Ni	4.50 43.5	
10	350	18	NI-3288	189.6	
11	350	18	NI-3288 Na ₂ CO ₃	189.5 25.8	

a: % to the dry solid of spent grain

メタン発酵分解性の測定は、食品工場排水処理で主流となっているメタン発酵処理法が高温高圧処理で発生する水溶液成分にどれだけ適用可能かを検討するために行ったものである。メタン発酵分解性は 24 時間以内に発生したメタン量を同じ条件下で酢酸ナトリウムが分解されて発生するメタン量で割った割合(%)と定義した。100%に近いほど、メタン発酵で処理しやすいことを意味する。測定は Valcke らの手順¹³⁾を参考にして行った。すなわち、メタン発酵処理設備より採取したグラニューク汚泥 0.05dm³ に緩衝液(pH=6.8 微量栄養塩を含む)とサンプルを添加して 0.5 dm³ とした。その際、サンプルの有機物量を 1g-CODcr 相当になるよう調整した。これを三角フラスコに移し、密閉下で恒温水槽中で攪拌しながら発酵させた。三角フラスコから発生するガスを、苛性ソーダ水溶液を溜らせて炭酸ガスを吸収除去し、メタンのみをメスシリンダーに回収してメタン発生量を測定した。

コスト計算においては、高温高圧処理工程と、生成物を固体残渣成分と水溶液成分に分離する工程、水溶液成分の処理工程の3工程を考慮し、各工程でのランニングコストおよび生成物のエネルギー価値をそれぞれ求めた。処理装置は未開発のため、ランニングコストには設備の固定費（人件費・減価償却費など）を含まないこととした。2.2の冒頭で述べたようにビール粕原料として脱水処理前のものと脱水処理後のものを用いており、含水率の違いがどの程度高温高圧処理工程に寄与するかも検討した。ランニングコスト(C)は、次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{ランニングコスト}(C) &= \text{脱水コスト}(Cd) + \text{高温高圧処理コスト}(Ct) \\ &+ \text{分離コスト}(Cs) + \text{水溶液処理コスト}(Caq) \quad \dots(1) \end{aligned}$$

脱水コストはアサヒビール(株)の多数の工場で稼働しているベルトプレス型のビール粕脱水機の仕様を元に下式のようにして算出した。

$$\text{脱水コスト}(Cd) = \text{処理量}(V) \times \text{原単位脱水コスト}(U.C.d) \quad \dots(2)$$

高温高圧処理コストは加熱に必要なエネルギーコスト(Ch)と触媒コスト(Cc)に分けることができる。加熱に必要なエネルギー(Es)は、次式で示される。

$$Es = \int_{20}^T (W \cdot Cp_w + (1 - W) \cdot Cps) dT / \eta_{hex} \quad \dots(3)$$

ここで、Esは単位重量当たりに必要な加熱のエネルギー[kJ/kg]で、Tは反応温度[°C]、Wは含水割合[-]、Cp_w、Cp_sはそれぞれ水と固体の比熱[kJ/(kg·K)]、η_{hex}は熱交換率[-]である。水の比熱の積分であるエンタルピー変化は文献¹⁴⁾より求めた。固体の比熱の積分は、比熱(Cps)が一定と仮定し⁶⁾て計算した。

$$\int_{20}^T Cps \cdot dT = Cps \times (T - 20) \quad \dots(4)$$

これよりエネルギーコスト(Ch)は、次式で表される。

$$Ch = V \times Es \times \text{原単位エネルギーコスト}(U.C.h) \quad \dots(5)$$

触媒コスト(Cc)は、使い捨てとなるアルカリ触媒のみを考慮し、回収再利用されるニッケル触媒のコストは含まないものとした。

$$Cc = \text{触媒使用原単位}(U.V.c) \times V \times \text{触媒単価}(U.C.c) \quad \dots(6)$$

分離コスト(Cs)は式(2)と同様に見積もった。水溶液成分の処理方法としては、まずガス化処理を行い、次にその処理水を排水として処理するものと想定した。

$$\begin{aligned} \text{水溶液処理コスト}(Caq) &= \text{水溶液ガス化処理コスト}(Caqg) + \text{排水処理コスト}(Cw) \quad \dots(7) \end{aligned}$$

水溶液ガス化処理コスト(Ca_{qg})については式(3)(5)と同様に見積もった。この場合、固体濃度が低くなっているため固体の寄与を無視してW=1とし、加熱に必要なエネルギーはすべて水のエンタルピー変化とした。

$$Caqg = U.V.aq \times Ea_q \times U.C.h \quad \dots(8)$$

ガス化処理水の排水処理のコストは、アサヒビール(株)で行われているメタン発酵法と活性汚泥法を組み合わせる実績を元に、次式の通り算出した。

$$\begin{aligned} Cw &= U.V.aq \times \text{ガス化処理水 COD 濃度}(COD_{cr}) \\ &\times \text{原単位排水処理コスト}(U.C.w) \quad \dots(9) \end{aligned}$$

次に、生成物のエネルギーとしての価値(M)は、次式で表される。

$$\begin{aligned} M &= \sum (\text{生成物の低位発熱量}(Qi) \times \text{生成量}(Yi)) \\ &\times \text{エネルギー効率}(\eta_{hex}) \times \text{原単位エネルギーコスト}(U.C.h) \quad \dots(10) \end{aligned}$$

生成物としては、固体残渣生成物とガス生成物を考えた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 高温高圧反応による燃料化

高温高圧反応により得られた反応生成物はそれぞれガス、水溶液、固体残渣で構成されている。回収は成分ごとにおこない、それぞれの量と含有する炭素成分から反応生成物全体の炭素構成比を計算した。ただし、ガス成分については100%回収することが技術的に困難であったため、原料としたビール粕の炭素量から水溶液成分と固体残渣成分が含有する炭素量を差し引いて、ガス成分の炭素量とした。計算結果をFig.2-1に示す。

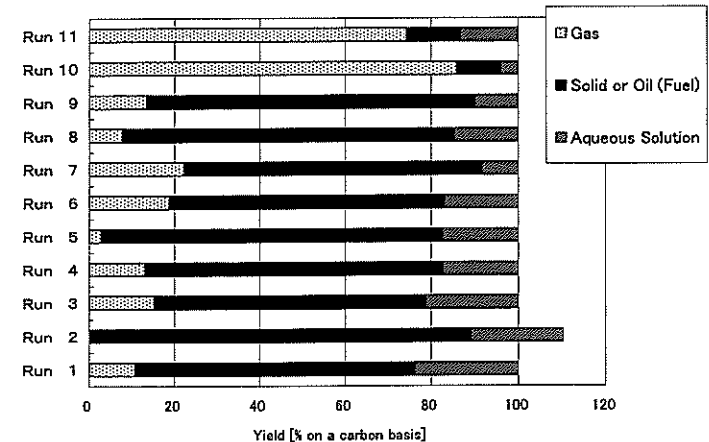


Fig. 2-1 Carbon balance of thermo chemical conversion of spent grain

Run2 の場合、反応生成物の内、水溶液成分と固体残渣成分の炭素量の合計がビール粕の炭素量を超える結果となった。これは反応生成物の TOC が非常に高く、サンプル希釈時に発生した誤差に起因するものと考えている。

Run1~9 では主に固体残渣が回収された。特に Run4~9 で回収された固体残渣は油分を含んでタール状となっていた。Run10, 11 では主にガスが得られた。

触媒を添加しなかった Run1~3、あるいはアルカリ触媒のみを添加した Run4~7 では主に固体残渣へ移行した炭素の割合が高かった。無触媒の場合 (Run1~3) の固体残渣は茶色で未反応のビール粕が観察された。水との分離性は悪く、吸引ろ過で分離した。一方、アルカリ触媒を添加した Run4~7 では、固体残渣はタール状になっており、水との分離性は良かった。Run6~11 における、反応生成物のガス成分組成を Fig.2-2 に示す。ガス成分として、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタン、プロパン、水素が検出され、その比率は実験条件によって大きく異なっていた。ただし、Run1~5 の場合は Run6 とほぼ同じ結果であったため、グラフから割愛した。ラネーニッケルを使用した場合は、明らかに可燃性ガスの割合が増える結果となった。

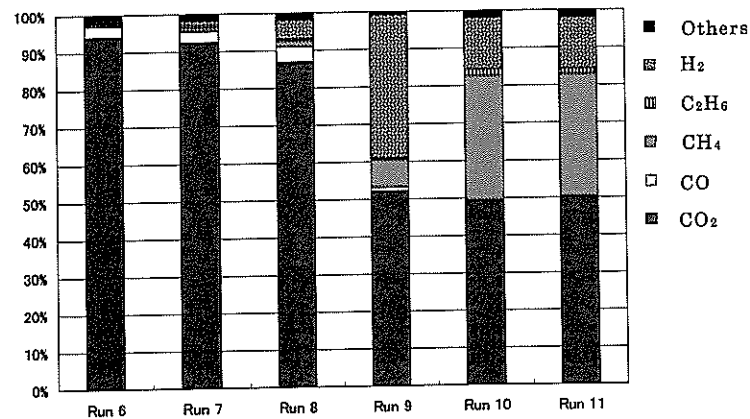


Fig. 2-2 Ingredient of gas product from thermo chemical conversion of spent grain

Table 2-2 に原料のビール粕と得られた固体残渣成分の性状をまとめて示す。全体として原料のビール粕と比べて、炭素と水素の含有率が増加し、酸素含有率が低くなる傾向がみられた。脱酸素反応が進み、炭化あるいは油化が起きたものと思われる。これに伴って発熱量が増加し、ビール粕の発熱量の2倍以上になった。しかしながら、無触媒の場合の固体残渣成分は、吸引ろ過で分離したにも関わらず40%以上の水分が含まれており、低発熱量は10kJ/g前後と低かった。

Table 2-2 Properties of spent grain and obtained residue

Run	Moisture [wt%]	Elemental composition [%] ^a						Calorific value [kJ/g]	
		Ash	C	H	N	S	O ^d	Higher	Lower
Feed	77.4	4.37	49.9	7.11	4.54		34.1	12.1	0.48
1	69.0	2.91	66.4	7.18	3.59	0.26	19.7	29.4	6.89
2	43.5	3.50	68.7	6.80	3.88	0.26	16.9	30.0	15.0
3	58.7	4.67	72.7	7.18	3.59	0.26	11.6	32.0	11.1
4	9.30	5.25	73.5	8.71	4.13	0.31	8.15	29.0	27.0
5	12.0 ^b	3.16	76.0	8.14	4.68	0.28	7.71	33.6	31.7
6	11.0	5.40	73.2	8.57	4.09	0.28	8.43	30.3	28.3
7	10.0	5.69	72.1	8.68	4.21	0.25	9.11	29.5	27.5
8 ^c	16.4 ^b	---	77.0	9.40	3.90	---	---	---	---
9 ^c	32.0 ^b	---	76.9	9.30	4.20	---	---	---	---

a: on dry solid basis

b: include the volatile matter

c: on moisture and ash free basis (without Ni cat.)

d: calculated by difference

一方、アルカリ触媒を使用した場合の固体残渣では含有水分は10%程度であり、水溶液との分離も重ろ過で容易に行うことができた。低発熱量は重油の60~70%程度を有し、燃料としての価値は十分あると考えられる。しかし、得られた固体残渣は高い粘性を持つタール状のため、重油と混合するなどハン

ドリングを容易にする工夫が必要である。生物由来であるために窒素や硫黄が含まれており、特に窒素含有率が高かった。灰分含量も高く、燃料として利用するには課題が残される。

触媒を添加しないか、アルカリ触媒のみを添加した場合には、反応生成物の水溶液成分は有機物を高い濃度で含んでおり、有機物濃度を下げたための処理が必要になると考えられる。この場合のガスとしての収率は5~10%であった。Fig.2-2に示した通り、ガスの主成分は二酸化炭素であった。

アルカリ触媒存在下で高温高圧処理を行うとタール状の生成物が得られるが、この生成物は高い粘性を持ち輸送上の問題がある。ニッケル触媒によるガス化では、最初に水素が生成し、次にメタン化反応でメタンが生成することが報告されている⁹⁾。Boocockらはニッケル触媒を用いたオイル化を報告している¹⁰⁾。ニッケル触媒を添加することで、水素が生成して固体残渣の改質が同時に進行することが期待できる。そこで、Run8,9としてアルカリ触媒とニッケル触媒を両方添加して高温高圧処理を行った。ガス収率は9~15%と、Run1~7より著しく増加することはなかった。Run8では0.39g/kg(乾燥ビール粕)の水素が、Run9では7.61g/kg(乾燥ビール粕)の水素が得られ(Run1~7では0.04g/kg(乾燥ビール粕)以下)、ニッケル触媒量が多いほど多量の水素が生成した。これはFig.2-2に示した通り、Run8,9のそれぞれの場合におけるガス生成物の水素濃度を見ても明らかである。Run8,9では固体残渣の収率はRun6,7とほとんど同じであったが(Fig.2-1)、固体残渣中の水素含有率が僅かに高くなり(Table 2-2)、固体残渣の改質が起きたものと思われる。しかしながら、見かけの粘性は変化がなかった。ニッケル触媒の添加量やラネーニッケル触媒以外の種類など、さらに検討を行う必要がある。ニッケル触媒と固体残渣との分離の課題もあり、ハニカム状触媒などの触媒形状の検討も必要と考えられる。

ニッケル触媒のみを添加したRun10,11について述べる。Fig.2-1のように炭素基準で示すガス収率は74~86%であり、その組成は、Fig.2-2に示すとおり二酸化炭素が49~50vol%、メタンが32~33vol%、水素が13~14vol%、炭素数2以上の炭化水素3~4vol%であった。この反応生成ガスは気体燃料として利用可能と考えられ、メタン、水素が多いことから燃料電池で利用できると期待される。アルカリ触媒がガス化の助触媒として有効との報告¹⁵⁾があるため、Run10ではニッケル触媒のみの添加としたが、Run11ではニッケル触媒

の他にアルカリ触媒も添加した。しかし今回の結果では、アルカリ触媒を添加すると水溶液及び固体残渣の収率が増加したことから、アルカリ触媒の併用は不要であった。Fig.2-1に示すように、Run10,11で生成した水溶液の収率はわずかであり、かつ無色透明であった。この水溶液はTOC濃度も比較的低く、通常の排水処理で処理可能なレベルであった。Run10,11で生成した固体残渣のほとんどは添加した触媒であった。固体残渣の炭素収率は10%程度あったが、これは触媒上に析出した炭素分と思われる。

2.3.2 反応生成物の水溶液成分の処理

無触媒あるいはアルカリ触媒添加での高温高圧処理では有機物を高濃度で含む水溶液成分が生成する。水溶液成分の性状をTable 2-3にまとめて示す。

Table 2-3 Properties of obtained aqueous phase

Run	pH	TOC[mg/dm ³]	CODcr[mg/dm ³]
1	4.05	33,710	102,000
2	4.17	41,260	114,600
3	5.10	26,220	73,000
4	6.72	25,990	84,800
5	6.59	39,750	117,100
6	7.39	25,580	86,200
7	7.58	19,520	100,000
8	---	21,960	---
9	---	16,820	---
10	8.20	260	---
11	7.90	1,960	---

表に示すように、Run1~7の反応で生成した水溶液成分は、TOCで2~4万mg/dm³、CODで7~11万mg/dm³前後の有機物を高濃度で含んでいる。そこで、この水溶液成分の処理方法の一つとして、高濃度排水の処理に適しているメタン発酵処理の可能性を検討した。得られた結果をFig.2-3に示す。図中の縦軸は、2.2で定義したメタン発酵分解性である。

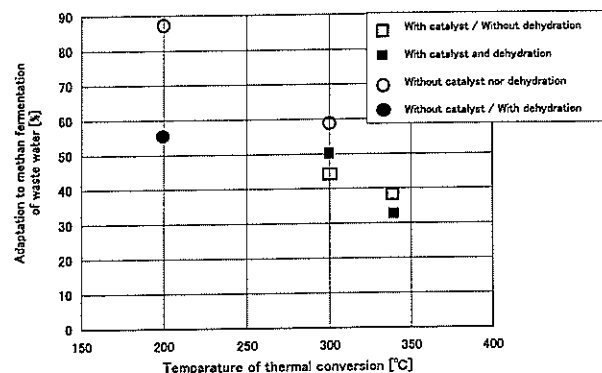


Fig.2-3 Adaptation to methane fermentation of obtained aqueous phase

触媒を添加し200°C程度の比較的低温で行った反応から得られる水溶液成分は、そのメタン発酵分解性が80%程度と高く、メタン発酵処理が可能であると考えられる。一方、反応温度が300°Cになると触媒の有無にかかわらずメタン発酵分解性は低下した。これは、熱化学変換によりフェノールなどの生物阻害物質が生成してしまうためと考えられる¹⁰⁾。200°C以上での高温高圧処理で発生する水溶液ではメタン発酵が不適であると考えられた。

そこで、ニッケル触媒によるガス化処理を試みた。Run3で得られた水溶液30gを原料とし、ニッケル触媒(Engel-hard, NI-3288)2g、アルカリ触媒(Na_2CO_3)0.5gを用いて、380°C、28MPaで15分間加熱処理した。その結果、TOC基準で90.1%の有機物が除去され、炭素基準で62.1%の気体が生成し、その組成は水素53.1vol%、二酸化炭素30.4vol%、メタン15.4vol%であった。炭酸ガスの一部は処理後の水溶液に溶解しており、構成比は16.7%であった。水溶液の加熱処理後の成分からは、タール状生成物や触媒上に析出した炭素分は検出されなかった。ニッケル触媒による水溶液のガス化処理は可能であると考えられる。Run10,11の結果よりアルカリ触媒併用は不要と考えられる。これらの結果から、ビール粕の高温高圧処理による変換において生成する、高濃度の有機物を含んだ水溶液成分の処理方法としては、ニッケル触媒によるガス化処理が適している。

2.3.3 システム化と経済性評価

得られた結果からいくつかの処理システムが提案できる。それぞれの課題を考慮する上でも経済性の評価は重要であるので、次の6つのケースを検討した。

【燃料として固体残渣(含油)+ガスを回収する場合】

Case 1: 脱水せず→高温高圧処理(アルカリ触媒添加、340°C)

→分離→水溶液ガス化処理→排水処理

Case 2: 脱水処理→高温高圧処理(アルカリ触媒添加、340°C)

→分離→水溶液ガス化処理→排水処理

【燃料としてガスを回収する場合】

Case 3: 脱水せず→高温高圧処理(ニッケル触媒添加、350°C)

→分離→排水処理

Case 4: 脱水処理→高温高圧処理(ニッケル触媒添加、350°C)

→分離→排水処理

【燃料として固体残渣(油分を含まない)を回収する場合】

Case 5: 脱水せず→高温高圧処理(無触媒添加、200°C)

→分離→水溶液ガス化処理→排水処理

Case 6: 脱水処理→高温高圧処理(無触媒添加、200°C)

→分離→水溶液ガス化処理→排水処理

Case 1,2はアルカリ触媒によりタール状の固体燃料を製造するケースであり、副生成物の水溶液成分にはガス化処理を行うものとした。この場合、固体残渣と水溶液の分離性が良好なので分離工程のコストは無視できるものと仮定した。Case 3,4はニッケル触媒により気体燃料を製造するケースであり、処理後の水溶液は無色透明で低TOC濃度であったので、そのまま排水処理が可能なものとして仮定した。Case 5,6は無触媒で固体燃料を製造するケースであり、この場合、固体残渣と水溶液の分離性が悪く、燃料としての価値は低かったものの、低温で処理できるという利点があるので経済性評価の計算に加えることにした。水溶液成分の処理方法としてはガス化処理することを想定したが、この場合の水溶液成分はメタン発酵分解性が高いので、ガス化処理なしにメタン発酵法と活性汚泥法で処理するという方法も考えられる。しかし、ガス化処理がないとすれば、ビール工場の排水処理設備を2倍以上に増設する必要があり、

現実的な方法とは考えられない。

計算結果を Table 2-4 に示す。いずれも含水率 77% のビール粕 1kg 当りの変換コスト (円) とエネルギー価値 (円) を示している。Case 1, 2、Case 3, 4、Case 5, 6 の違いはビール粕原料の脱水の有無である。これらをそれぞれ比較すると、ビール粕を脱水してから高温高圧処理を行う方がコストは高くなった。脱水すれば処理容量が減少し、加熱に必要なエネルギーコストも低くなるが、脱水コストの方がエネルギーコストの減少分を上回った。2.2 で述べたように、脱水コストはベルトプレス型脱水機の仕様より算出しており、近年主流となってきたスクリーンプレス型であれば、ろ布洗浄水が不要であるのでランニングコストはより低くなるものと思われる。いずれにせよ脱水コストは大きなコスト要因であり、この低減が課題となる。

Table 2-4 Economical evaluation Unit: [¥/kg-spent grain (77% moisture)]

	case 1	case 2	case 3	case 4	case 5	case 6
COST						
Dehydration	---	2.97	---	2.97	---	2.97
Thermo-Chemical conversion	2.10	1.27	2.18	1.32	1.09	0.66
Catalyst (Na ₂ CO ₃)	0.40	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00
Separation	0.00	0.00	0.00	0.00	2.97	2.07
Gasification of obtained aqueous phase	2.22	1.45	---	---	1.38	1.10
Waste water treatment	0.15	0.11	0.05	0.05	0.19	0.17
Sub total	4.87	6.28	2.23	4.34	5.63	6.97
VALUE						
Solid or Oil (Fuel)	2.03	2.65	---	---	0.65	1.91
Gas (Fuel)	0.44	0.34	1.71	1.74	0.58	0.53
Sub total	2.47	2.99	1.71	1.74	1.23	2.44
Total	▲2.40	▲3.29	▲0.52	▲2.60	▲4.40	▲4.53

6通りの方法を検討した中で、Case 3 のビール粕を脱水せずに直接ガス化する方法がランニングコストは低かった。ここでは得られた気体燃料を燃焼させ

てエネルギーを回収することを想定しているが、気体燃料の有する総エネルギーをより有効に利用するには、燃料電池の燃料とするような方法がある。この方法ではエネルギー単価として比較的高価な電力が得られるばかりか、廃熱を回収したコージェネレーションも可能なので、得られるエネルギー価値が変換コストを上回る可能性がある。一方、今回の実験 (Run10, 11) においては、ガス化する事実を確認するためにビール粕に比べて多量のニッケル触媒を使用した。今回の計算では考慮していない設備の減価償却費の負担が無視できなくなることが懸念される。触媒は繰り返し使用できるものと仮定して変換コストに算入しなかったが、実際には触媒寿命を考慮した交換に要するコストも計算に含めなければならない。今後の課題としたい。

Case 1 では、高温高圧処理に必要なコスト 2.10 円と得られた固体燃料のエネルギーの価値 2.03 円がほぼ等しくなった。しかしながら、水溶液成分から気体燃料を取り出すコスト 2.22 円に対して、得られた気体燃料の価値は 0.44 円であり、水溶液をガス化処理しても採算があわない。これは、直接ガス化処理するのに比べて、固体濃度が薄いためである。総コストを低減するためには、例えば、水溶液のガス化処理の場合に液-液の熱交換を考慮するような工夫が考えられる。熱回収を 75% 程度に見積もれば、水溶液ガス化処理に必要なエネルギーコストは約 25% に低減させることができる。

Case 5, 6 では比較的低温での高温高圧処理を想定しており、Case 1, 2 と比べると高温高圧処理に必要なエネルギーコストは約半分になった。しかしながら、分離コストが必要になり、さらに分離性が悪くて固体の含水率が高いため、固体燃料のエネルギー価値が減少した。

2.4 結言

ビール粕を高温高圧下、水と反応させて、燃料に変換することを検討し、以下の結果が得られた。

- 1) アルカリ触媒を用いた高温高圧処理によりビール粕をタール状の固体燃料に変換することができた。この固体燃料は重油の 60~70% 程度の高発熱量を有しており、燃料としての価値はある。しかし、高い粘性によるハンドリングの悪さ、窒素・硫黄・灰分の比較的高い含有量などの問題もあり、使用時における課題が残されている。

- 2) ニッケル触媒を用いた高温高圧処理により、ビール粕を水素やメタンを主成分とする燃料電池の燃料に適した気体燃料に直接変換することができる。経済性の試算から、この方法は最も有望なプロセスと考えられ、実用化に向けた検討が今後必要である。
- 3) アルカリ触媒を用いた高温高圧処理により、ビール粕の一部は有機物を高い濃度で含んだ水溶液に変換された。この水溶液はメタン発酵処理には適さないが、ニッケル触媒を用いたガス化処理により処理可能であった。

記号

C	= Running cost	[¥]
C _{aq}	= Cost of treatment of obtained aqueous phase	[¥]
C _{aqg}	= Cost of gasification treatment of obtained aqueous phase	[¥]
C _c	= Cost of catalyst (Na ₂ CO ₃)	[¥]
C _d	= Cost of dehydration	[¥]
C _h	= Cost of heating	[¥]
C _s	= Cost of separation	[¥]
C _t	= Cost of thermo chemical conversion	[¥]
C _w	= Cost of wastewater treatment	[¥]
COD _{cr}	= Chemical oxygen demand	[mg/dm ³]
C _{ps}	= Specific Heat of dried spent grain	[kJ/(kg.K)]
C _{pw}	= Specific Heat of water	[kJ/(kg.K)]
E _s	= Energy for heating (spent grain)	[kJ/kg]
E _{aq}	= Energy for heating (obtained aqueous phase)	[kJ/kg]
M	= Value of products for fuel	[¥]
Q _i	= Net calorific values of products	[kJ/kg]
T	= Temperature	[°C]
U.C.c	= Unit cost of catalyst (Na ₂ CO ₃)	[¥/kg]
U.C.d	= Unit cost of dehydration	[¥/kg]
U.C.h	= Unit cost of energy	[¥/kJ]
U.C.w	= Unit cost of wastewater treatment	[¥/kg-COD _{cr}]
U.V.aq	= Unit quantity of obtained aqueous phase	[kg/kg]
U.V.c	= Unit quantity of catalyst (Na ₂ CO ₃)	[kg/kg]
V	= Quantity of spent grain	[kg]
W	= Moisture content	[-]
Y _i	= Quantity of each product	[kg]
η _e	= Efficiency for energy use	0.80 [-]
η _{hex}	= Efficiency for heat exchange	0.75 [-]

参考文献

- 1) 前田博伸; “省資源・再利用を考えた包装 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, pp.356-360 (1994)
- 2) Behmel, U. and Meyer-Pittroff, R.; “Energy from Production-Specific Waste”, Brauwelt International, 1, pp.48-55 (1995)
- 3) 岸聡太郎; “ビール粕を原料とした「麦芽たん白 (MPF)」の分離プロセス”, 粉体と工業, Vol.28, pp.61-69 (1996)
- 4) 横山伸也, 小木智子, 小口勝也, 中村悦郎; “Direct Liquefaction of Wood by Catalyst and Water”, Liquid Fuels Technol., Vol.2, pp.115-163 (1984)
- 5) 横山伸也, 鈴木明, 村上雅教, 小木智子, 小口勝也; “Liquid Fuel Production from Ethanol Fermentation Stillage”, Chem. Lett., pp.649-652 (1986)
- 6) 横山伸也, 鈴木明, 村上雅教, 小木智子, 小口勝也, 中村; “Liquid Fuel Production from Sewage Sludge by Catalytic Conversion Using Sodium Carbonate”, Fuel, Vol.66, pp.1150-1155 (1987)
- 7) 澤山茂樹, 井上誠一, 柳下立夫, 小木智子, 横山伸也; “Thermochemical Liquidization and Anaerobic Treatment of Dewatered Sewage Sludge”, J. Ferment. Bioeng., Vol.79, pp.300-302 (1995)
- 8) 澤山茂樹, 井上誠一, 美濃輪智朗, 塚原建一郎, 小木智子; “Thermochemical Liquidization and Anaerobic Treatment of Kitchen Garbage”, J. Ferment. Bioeng., Vol.83, pp.451-455 (1997)
- 9) 美濃輪智朗, 方真; “Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using a Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperature”, J. Chem. Eng. Japan, Vol.31, pp.488-491 (1998)
- 10) Boocock, D.G., D. Mackay, H. Franco and P. Lee; “The Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst”, Can. J. Chem. Eng., Vol.58, pp.466-469 (1980)
- 11) Butner, R.S., E. G. Baker, D. C. Elliott, L. J. Sealock and N. G. Banns; “A Thermocatalytic Process for The Gasification of High-Moisture Food Processing Wastes”, US DOE Report, Pacific Northwest Lab., WA, USA (1988)
- 12) 岡本裕行, 北川泰, 美濃輪智明, 小木智子; 高温高压処理によるビール粕の燃料化: 化学工学論文集, Vol.25, No.1, pp.73-78 (1999)
- 13) Valcke, D. and Verstraete W.; “A Practical Method to Estimate the Acetoclastic Methanogenic Biomass in Anaerobic Sludges”, J. Wat. Pollut. Control Fed., Vol.55, pp.1191-1195 (1983)
- 14) 日本機械学会編; 機械工学便覧, 第5版 (1987)
- 15) 美濃輪智朗, 小木智子, 土手裕, 横山伸也; “Methane Production from Cellulose by Catalytic Gasification”, Renewable Energy, Vol.5, pp.813-815 (1994)
- 16) 土手裕, 林利勝, 鈴木明, 小木智子; “Analysis of Oil Derived from Liquefaction of Sewage Sludge”, Fuel, Vol.71, pp.1071-1073 (1992)

第3章 ビール粕を原料とする成形炭の製造および製造装置の開発

3.1 緒言

ビール生産工程から排出される大麦の穀皮はビール粕と呼ばれており、アサヒビール社から排出されたビール粕は平成13年度には年間約29万ton(含水率80%相当)に達した。ビール粕は主に乳牛肉牛用飼料として利用されてきている。

安定したビール生産を保证するためには、ビール粕の有効利用の多様化が望まれる。ビール粕の有効利用には、これまで様々な方法が検討されている。活性炭を製造する試み¹⁾、加水分解によるガス化²⁾、ビール粕の蛋白質を分離して養殖魚の飼料とする方法³⁾、下痢症状改善薬とする方法⁴⁾などの研究が試みられている。筆者らは、ニッケル触媒存在下でビール粕を亜臨界状態で処理することによりメタンを主成分とする気体燃料に変換できることを確認し、報告している⁶⁾。

谷田貝は、その著書の中で木炭の用途について従来の燃料用途の他に、広い比表面積を生かして各種吸着材、土壌改良材、水質浄化材などに利用できることを述べている⁷⁾。また、岸本は木炭を調理用燃料として使用すると、燃焼時に発生する遠赤外線的作用ですばやく加熱され、うまみ成分が漏ししないことを指摘している⁸⁾。ビール粕を原料として成形炭を作る研究はほとんど行われておらず、ビール粕の有効利用法の1つとして検討する価値がある。低コストでビール粕から炭を製造するには、バインダー無添加で成形する必要があり、環境上の問題を考えると炭化時に煙が出ない方法で炭化することが望まれる。

本章では、上記のような技術的課題を念頭において、ビール粕から成形炭を造ることを目的として、ビール粕の乾燥、成形、炭化工程について検討した。すなわち、ビール粕を乾燥する装置の開発とその特性の試験、乾燥ビール粕をバインダー無添加で成形する装置の開発とその特性の試験およびビール粕成形品を無煙で炭化する装置の開発とその特性の試験を行うと共に、得られたビール粕成形炭の特性を明らかにした⁹⁾。

3.2 試料および実験方法

3.2.1 原料および試薬

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67wt%としたものを用いた。含水率は105°C恒量乾燥により、灰分は600°C恒量燃焼により求めた。元素組成は元素分析計(Carlo Erba, NA-1500)で、発熱量は発熱量計(島津製作所, CA-4PJ)で測定した。乾燥基準でのビール粕の物性はTable 3-1に示されている。

Table 3-1 Chemical and physical properties of spent grain (dry base)

Calorific Value (Gross) [MJ/Kg]		12.1
Total-C	[wt%]	49.9
Total-N	[wt%]	4.5
Ash	[wt%]	4.4

3.2.2 乾燥装置および乾燥実験の方法

ビール工場のボイラ廃熱あるいは炭化時に発生する廃熱を利用することを前提に乾燥装置の検討を行った結果、流動床方式の乾燥装置とした。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方式である。Fig.3-1に乾燥装置のフローシートを示す。

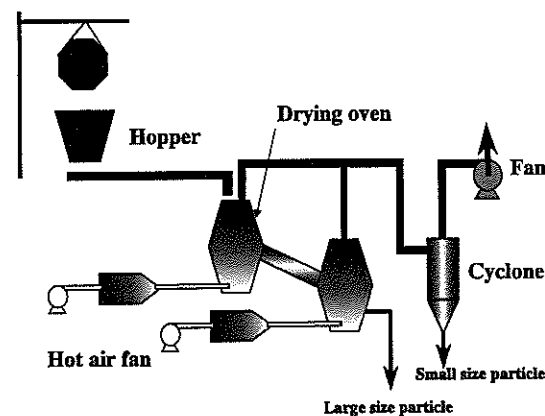


Fig.3-1 Flow sheet of dryer

乾燥ビール粕は乾燥炉の下部から出るものと、サイクロンの下部から出るものに分かれる。それぞれ平均粒子径が異なるため、粗粒と細粒とに呼び分けることとする。レーザー回折法を原理とする粒度分析計 (LEEDS & NORTHROP, マイクロトラック粒度分析計) で粗粒と細粒を測定した結果、粗粒はモード径 1.78mm (分布幅 0.45~3.56mm) で、細粒はモード径 0.80mm (分布幅 0.056~2.00mm) であった。乾燥装置の能力は設計時点で 100kg-Dry/h とした。乾燥後の水分量の測定には、水分計 (KETT ELECTRIC LABORATORY, FD-240-2) を用いた。

3.2.3 成形装置および成形実験の方法

乾燥ビール粕の成形には、オガクズ用成形機 (オリオンコール(有)) を一部改造して使用した。成形装置の構造を Fig.3-2 に示す。乾燥ビール粕を成形装置の上部から定量的に供給し、一軸スクリュー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ーによって、加熱筒の内部は 200~400℃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。成形体の直径は 50mm である。乾燥ビール粕は粉粒体用供給機 (ホソカワミクロン(株), LIVEBIN SCREW FEEDER MODEL VLS-20-50) によって一定量で供給される。供給機にはインバーターが搭載されていて任意に供給量 (0~400cm³/s) を変えることができる。成形品の強度 (軸方向に直角の向きでの最大点荷重) は、テンシロン (株)オリエンテック, RTC-1310A) で測定した。

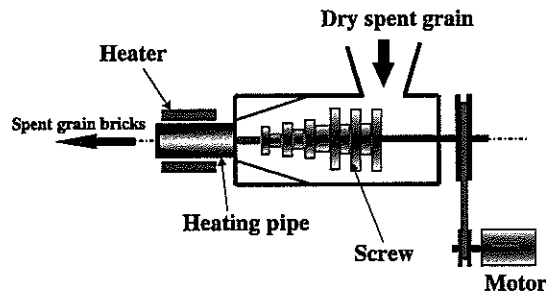


Fig.3-2 Outline of briquette machine

3.2.4 炭化装置および炭化実験の方法

ビール粕成形品の炭化には、Fig.3-3 に示すような炭化装置を設計試作した。ビール粕成形品は金属製の専用トレーに積載した上で台車上に積み上げるようにした。1枚のトレーには、約 400mm の長さになり揃えた成形品が 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バーナー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。炭化の方法は熱風循環式炭化法とした。熱風循環式炭化法とは、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方法である。炭化工程の最後には、「煉らし」と呼ばれる 700℃以上に成形品の温度を上昇させる工程を付加した。得られた炭化物については、炭の最小径、硬度、精煉度、炭素量、窒素量および灰分量について調べた。一般的に収縮率が大きく締まった炭は品質が良いとされているので、品質を表す尺度になるのではないかと考えて最小径も測定した。一部、備長炭 (南部川村森林組合)、オガ炭 (サンホワイト太陽炭(株)) との物性の比較も行った。最小径は、デジタルノギス (株)ミットヨ, DIGIPA) で、硬度は三浦式木炭硬度計を使用して測定した。精煉度の測定には、木炭精煉度計 (株)三陽電機製作所, FA56 型) を使用した。炭素量、窒素量は元素分析装置 (株)住化分析センター, SUMIGRAPH NC-1000) を使用した。灰分量は JIS K 2272 に従い測定した。灰分を構成するミネラルについては、試料炭を湿式分解後誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES 法) により定量した。

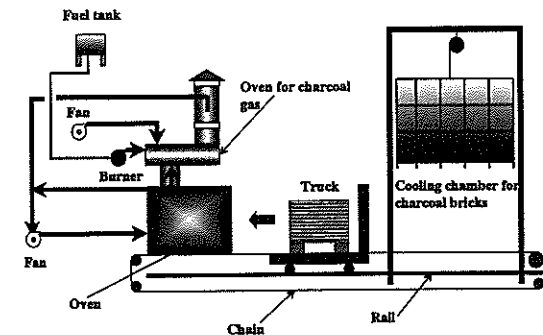


Fig.3-3 Outline of charring facility with combustion gas

3.3 実験結果および考察

3.3.1 ビール粕の乾燥

乾燥装置内でのマテリアルバランスを Fig.3-4 に示す。含水率 67% のビール粕は乾燥工程で含水率 3.8% まで乾燥される。ビール粕の収率は 82.6% であり、残りの乾燥ビール粕はサイクロンで捕集される。サイクロンで捕集されたビール粕は含水率 5.0% であり、捕集量は供給ビール粕に対して 16.3% である。損失となるビール粕は 1.1% であった。乾燥ビール粕の粒度分布は既に述べたように、乾燥装置下部から得られる粗粒についてはモード径 1.78mm (分布幅 0.45~3.56mm) で、サイクロンから捕集される細粒についてはモード径 0.80mm (分布幅 0.056~2.00mm) であった。後に述べるように、乾燥ビール粕を分級することで成形性が向上することが明らかとなった。

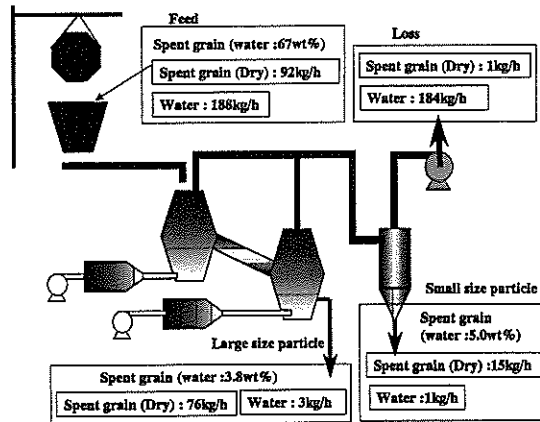


Fig.3-4 Material balance in dryer

Fig.3-5 は乾燥炉内の温度変化を時間の関数として表したものである。乾燥炉内の温度は装置立ち上げ後約 60 分で安定し、第一乾燥炉の設定温度 60°C、第二乾燥炉の設定温度 110°C に達する。ビール粕投入量を一定にしても、炉内温度は安定しない。これは、熱風温度が安定していることから推察して、ホッパーに投入したビール粕の含水率に変動があるためであると考えられる。そこで、炉内温度を一定とするようにビール粕投入量を自動で調整するようにした。この操作によって乾燥炉内の温度は Fig.3-5 に示されているように、ほぼ一定値に制御することができた。

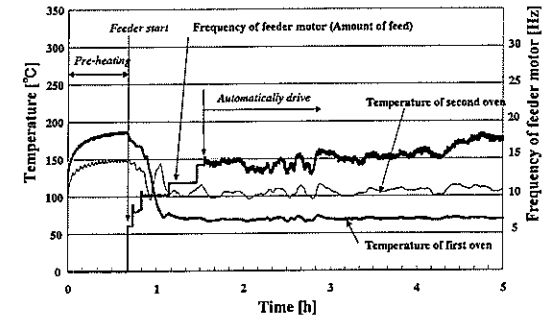


Fig.3-5 Temperature change in dryer as a function of time

3.3.2 乾燥ビール粕の成形

試行錯誤の結果、成形の成否に関わる重要な指標として加熱筒内温度が挙げられることがわかったので、成形を安定させるために、温度設定値に対して実際の温度のずれが小さくなるようヒーターの電流値を PID 制御で増減する方法を採用した。その結果、加熱筒内温度は安定した。Fig.3-6 に加熱筒内温度の経時変化を示す。

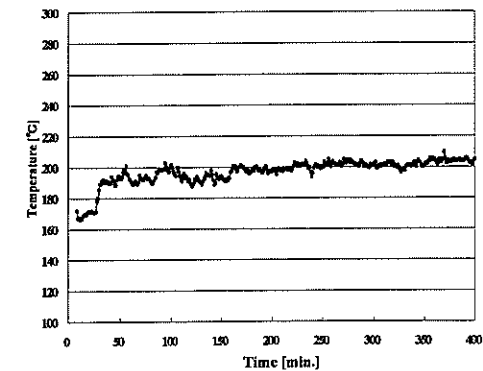


Fig.3-6 Temperature change in briquette machine as a function time (at internal surface of heating pipe)

成形の成否に関わるパラメータとしては、加熱筒内温度の他に乾燥ビール粕供給速度、乾燥ビール粕含水率および乾燥ビール粕の粒度分布が重要である。Fig.3-7は、供給速度と含水率の関係を表した散布図である。原料の含水率が高い場合には、成形機への原料の供給速度を低下させねばならないので、両者間には負の相関がみられる。原料を粗粒と細粒に分級している場合にうまく成形されたものを●印、成形の失敗を▲印で示した。原料を分級していない場合にうまく成形できたものを○印、成形の失敗を△印で示した。ここでうまく成形されたというのは、ビール粕成形品ができたことを意味しており、成形の失敗と表現されたものは、乾燥ビール粕が固まらずに成型品がまったくできなかったことを表している。この図から、含水率を減らして、粗粒と細粒とをそれぞれ別にして成形する方が成形能力は向上することがわかる。

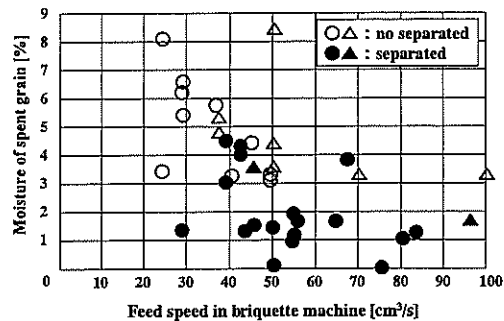


Fig.3-7 Relation of parameters for briquette machine

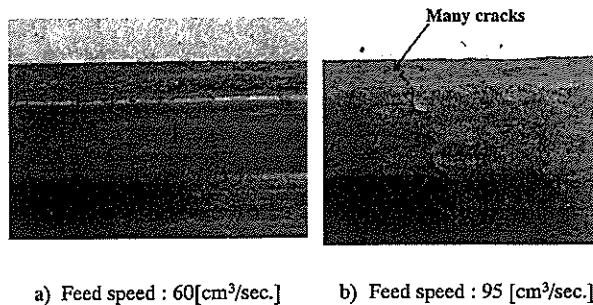


Fig.3-8 Surface of spent grain bricks obtained from briquette

生成した成形品の観察結果から、供給速度を上げると Fig.3-8 の写真右の様なひび割れが増えていくことがわかる。これは、ビール粕の成形時に蒸発する水分の量が増すためであると考えられる。ビール粕成形品にひび割れがあると、その強度は極端に下がり割れやすくなる。成形品にひび割れがほとんどない状態を維持しながら、乾燥ビール粕の供給量が最大となるのが、60cm³/s 付近であった。この供給量が本成形装置の最大能力であると考えられる。供給量を任意に変えてひび割れの少ない成形品を作成し、その中からサンプルを取り出して、軸方向に直角の向きでの最大点荷重を測定した。測定値はいずれも約 320N となり、平均値の差の検定 (n=10) を有意水準 5%で行ったところ、供給量を 45 ~ 59cm³/s に変えても最大点荷重は変わらないという結果が得られた。

3.3.3 ビール粕成形品の炭化

ガス燃焼室の高温排ガスを炭化に利用する熱風循環式炭化法で炭化した。炭化装置内での代表的な成形品の温度上昇パターンを Fig.3-9 に示す。

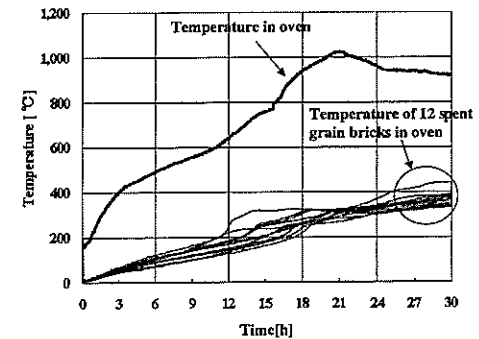


Fig.3-9 Temperature change in charring facility with combustion gas returning as a function of time

この方法で炭化を行った場合、常に炉内部の雰囲気は攪拌されている状態にあるので、成形品の温度分布が小さくなると考えられる。

得られたビール粕成形炭の最小径の相対度数分布を Fig.3-10 に示した。相対度数分布は正規分布に近い左右対称の形となっており、平均値は 39.13mm

で標準偏差(σ)は1.03mmである。炭化する前の成形品の直径は50mmであるので、炭化時に直径で約22%の収縮をする。Fig.3-11はビール粕成形炭の精煉度の相対度数分布を表したものである。精煉度の平均値は0.83 Log(Ω /cm)であり、この値は白炭の種類に入る炭化度である。Fig.3-10に示すビール粕成形炭の最小径や、Fig.3-11に示す精煉度の相対度数分布から、得られたビール粕成形炭の品質のばらつきは実用上問題がない程度に小さいと考えられる。

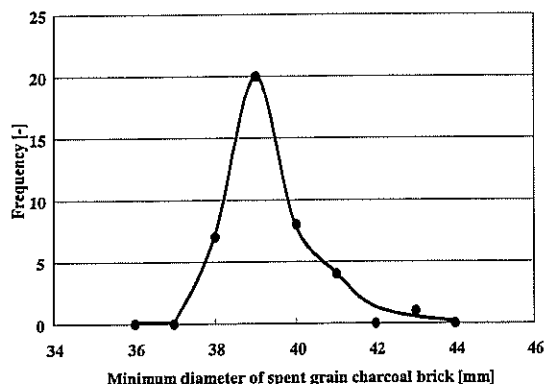


Fig.3-10 Frequency distribution of minimum diameter of obtained charcoal bricks

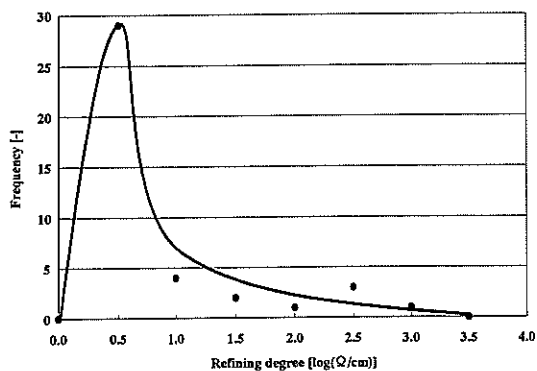


Fig.3-11 Frequency distribution of refining degree of charcoal

Table 3-2 Properties of some charcoals

	Spent grain charcoal	Bincho-tan	Oga-tan
Hardness [-]	20	20	20
Refining degree [Log(Ω /cm)]	< 0.5	0	0
Calorific value (Gross) [MJ/kg]	27.3	25.7	31.6
Density [g/cm ³]	1.75	1.99	2.06
Volatile compound [wt%]	7.7	8.3	6.8
Total-C [wt%]	68.0	75.2	74.5
Total-N [wt%]	4.89	0.52	0.25
Ash [wt%]	11.9	0.8	2.1
Total-Si [wt%]	1.9	< 0.01	0.26
Total-P [wt%]	2.0	< 0.05	<0.05

得られたビール粕成形炭、備長炭およびオガ炭の工業分析値を Table 2 に示す。ビール粕成形炭は硬度が高く、精煉度は低く、白炭に分類される炭であることが明らかとなった。通常の炭と比べて、原料のビール粕に起因する N、Si、P が多く含まれ、灰分が高いことがわかる。灰分量、窒素量が多いことがビール粕成形炭の特徴である。ビール粕成形炭の炭素量含有率は、備長炭およびオガ炭の炭素量含有率よりも少ない。

3.3.4 熱収支

開発した乾燥装置と炭化装置についての熱収支を Fig.3-12 および Fig.3-13 に示す。Fig.3-13 に示したエネルギーの単位は一回の炭化処理あたりに発生するエネルギーを MJ で表している。

乾燥装置では、熱風発生装置へ投入した熱量の約 60% がビール粕の含有水分の蒸発に使用され、比較的高い熱効率であるといえる。乾燥炉内からのビール粕のサンプリング結果から、乾燥は第一乾燥炉でほぼ終了していることを示すデータが得られており、第二乾燥炉で要するエネルギーは更に削減できる可能性がある。

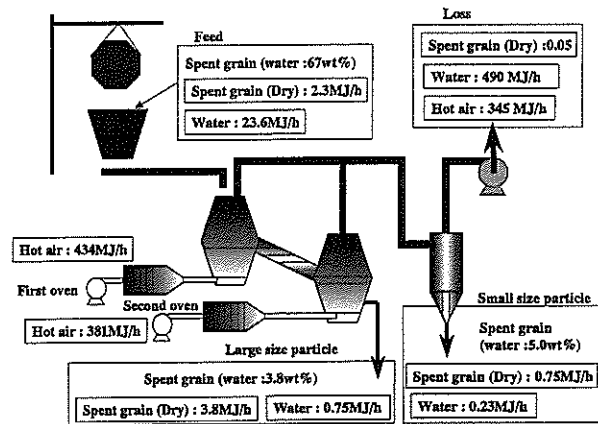


Fig.3-12 Energy balance in dryer

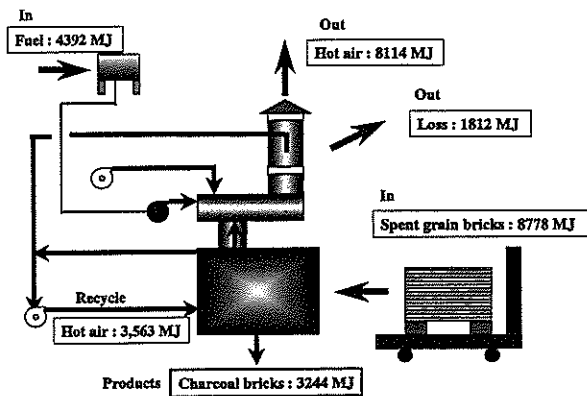


Fig.3-13 Energy balance in charring facility

炭化装置の入熱の構成は、ビール粕成形品の持つエネルギー67%と、ガス燃焼室で排気ガスを完全燃焼させるためにバーナーで使用する灯油のエネルギー33%という結果であった。炉の熱効率は25%であったが、これは研究開発用の小型炉であることを考慮するとやむをえない数値であると考えられる。

ガス燃焼室用のバーナーは出力調整ができない形式を採用しているが、乾留ガスの発生量が炭化工程の進捗によって増減するので、これにバーナー出力が追従するようにすれば、灯油使用量を更に削減できると考えている。すなわち、乾留ガスの発生量が多い場合には、ガス燃焼室のバーナーは種火として必要最小限の火力でよく、ガス燃焼室のバーナー用としての灯油所要量はもっと少なくて済む。炭化開始12時間後に炉内温度は500℃に達して、乾留ガス発生も多量になる。炭化開始12時間はガス燃焼室のバーナーでの灯油所要量は現状通り必要であり、12時間以降にはその量は50%で済むと仮定すると、灯油エネルギーの所要量は2,928MJと計算され、約33%削減できるものと考えられる。表面からの熱ロスを同じと仮定すれば、その場合の熱効率は28%に改善されると計算された。

炭化工程の廃熱を乾燥に利用できないかについて検討した。炭化装置から放出される熱量の経時変化を計算したところ、1バッチ36時間の炭化工程で300MJ/hの熱放出が16時間続くことがわかった。炭化工程のタイミングで乾燥工程をあわせることができれば、この研究用小型装置の場合でも乾燥に必要な熱量の37%以上を廃熱でまかなうことができるという計算になる。

3.4 結言

ビール粕を乾燥し、圧縮加熱成形して、低酸素濃度下で炭化してビール粕成形炭を試作した。

- 1) 熱効率60%のビール粕乾燥装置を開発した。熱風による流動床方式のため、炭化装置からの廃熱を利用した乾燥が可能であった。
- 2) バインダー無添加で安定して加熱圧縮成形できる成形装置を開発した。成形装置の能力は60 cm³/sを得た。
- 3) 炭化方法については、乾留ガスの燃焼排ガスの廃熱を利用した熱風循環式炭化法を採用した。その結果、煙が出ない方法で炭化することができ、得られた炭化物の品質にばらつきが小さく、収率が高いことが確認できた。
- 4) ビール粕成形炭の発熱量は約27MJ/kgで、備長炭と同等であり、オガ炭より約13%程度低かった。窒素、リンの含有率については、ビール粕成形炭の方が高く、窒素は木炭の9~20倍、リンは木炭の40倍以上であった。

5) 乾燥と炭化の熱収支を検討した結果、乾燥と炭化のタイミングを合わせることによって、乾燥に要する熱エネルギーの 37%以上は炭化工程で発生する廃熱でまかなうことができる。

参考文献

- 1) 林順一,久保綾子,古川朗,室山勝彦;“水酸化カリウムを用いた薬品賦活法によるビール粕からの高比表面積活性炭の製造”, 化学工学論文集, Vol.26, No.2, pp.293-297 (2000)
- 2) Behmel, U. and R. Meyer-Pittroff; “Energy from Production-Specific Waste”, Brauwelt International, 1, pp.48-55 (1995)
- 3) 岸聡太郎; “ビール粕を原料とした「麦芽たん白 (MPF)」の分離プロセス”, 粉体と工業, Vol.28, 61-69 (1996)
- 4) 石脇尚武; “Development of High Valued Use of Spent Grain by Fractionating Technology”, Master Brewers Association of The Americas Summary (1999)
- 5) 岡本裕行, 北川泰, 美濃輪智朗, 小木智子; “高温高圧処理によるビール粕の燃料化”, 化学工学論文集, Vol.25, pp.73-78 (1999)
- 6) 谷田貝光克; “木炭の特性とその利用”, 木材工業, Vol.52, pp.472-477 (1997)
- 7) 岸本定吉; “木炭と食品”, New Food Ind., Vol.32, pp.32-37 (1990)
- 8) 岡本裕行, 佐藤清仁, 八木紀依, 井上雅夫, 山崎秀一, 石田清治, 芝田隼次; “ビール粕を原料とする成形炭の製造装置の開発”, 化学工学論文集, Vol.28, No.2, pp.137-142 (2002)

第4章 ビール粕成形炭の物性評価

4.1 緒言

ビール粕はビールの醸造工程から発生する麦芽殻皮であり、ビール工場から排出される廃棄物の約80%を占めている。ビール粕は麦汁ろ過助材として使用された麦芽の殻皮であり、麦汁に由来する糖分の他、セルロース類やタンパク質を多く含んでいる。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、コンポストとしての利用¹⁾ や炭化物原料化などが検討されている。得られた炭化物は土壌改良材²⁾ や固形燃料³⁾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⁴⁾。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⁵⁾。

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ビール粕成形炭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%添加して製造したビール粕成形炭およびオガ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⁶⁾。

4.2 試料および実験方法

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い、含水率67wt%としたものを用いた。

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、一軸スクリーン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ーによって、加熱筒の内部は約200°Cに加熱される。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400mmの長さに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バーナー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⁷⁾。

試料炭化物には、ビール粕成形炭、ビール粕にCa(OH)₂を2.5%添加して製造したビール粕成形炭および市販のオガ炭(㈱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。

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に記載の方法にしたがって測定した。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。

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50cm³/minの条件下で25°Cから1000°Cまで昇温して、熱重量分析を行った。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ビール粕成形炭の物性

炭化物断面の電子顕微鏡写真をFig.4-1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。

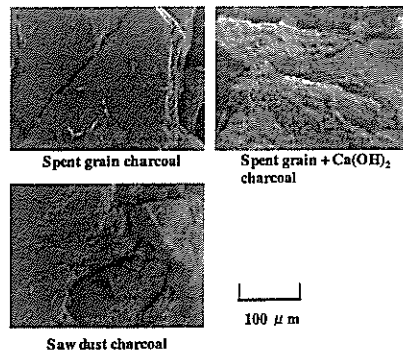


Fig.4-1 SEM Photographs of charcoals

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 4-1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6.5wt%である。ビール粕成形炭は水分量が最も低く1.4wt%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2.4wt%と低い値を示している。

Table 4-1 Proximate analysis (wt%) and specific surface area (m²/g) of charcoals

Charcoals	Spent grain charcoal	Spent grain+Ca(OH) ₂ charcoal	Sawdust 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

Ca(OH)₂添加ビール粕成形炭の灰分量は最も高く、15.5wt%である。ビール粕成形炭の場合もその灰分量は11.8wt%と高い値を示す。これに対して、オガ炭は2.4wt%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10wt%含有しているのに対して、ビール粕成形炭の場合は、5.6wt%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40m²/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、28.9m²/gから41.6m²/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は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.4-2に示されている。

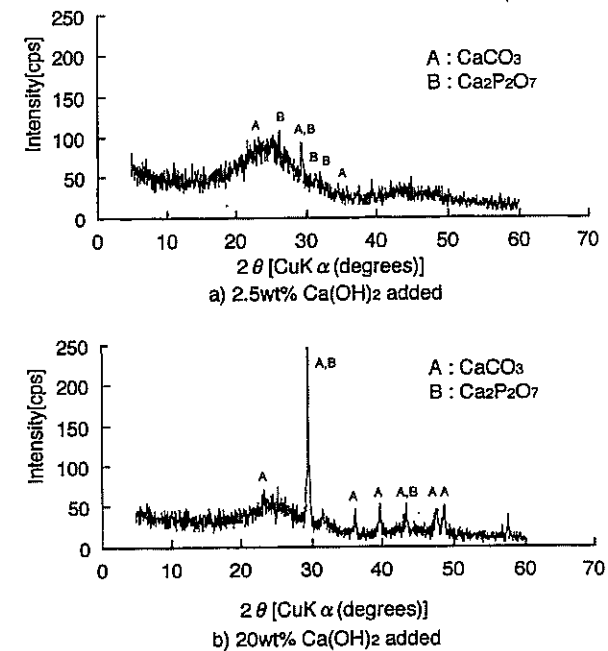
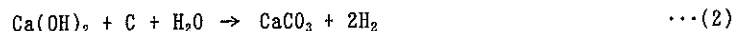
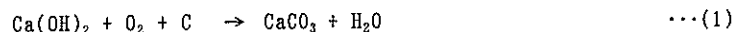


Fig.4-2 X-ray diffraction patterns for spent grain charcoal containing Ca(OH)₂

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の作用機構は以下の通りと考えられる。



式(1)の反応の平衡定数は、熱力学的計算から100°Cのとき 1.27×10^{64} 、500°Cのとき 2.72×10^{30} と算出され、一方、式(2)の反応の平衡定数は500°Cのとき 5.63×10^2 となる。Table 4-1に示されているように、ビール粕成形炭中の水分量は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がビール粕成形炭中の炭素または官能基の炭素と反応してCaCO₃を形成し、その結果ビール粕成形炭の表面積を増加させたと考えられる。Ca(OH)₂の添加量が2.5wt%と少ないために、比表面積の値は約40m²/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%添加したとき、得られたビール粕成形炭の比表面積は約500m²/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20-30Åのポアが多く見られることが確認された。

各炭化物灰化試料の、蛍光X線分析により検出された元素の相対百分率値をTable 4-2に示す。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。

Table 4-2 Element analysis of charcoal ash (wt%)

Charcoals Element	Spent grain charcoal	Spent grain +Ca(OH) ₂ charcoal	Sawdust 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

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成分の重量%の減少は、カルシウムの重量%の増加にともな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、オガ屑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。

4.3.2 ビール粕成形炭のTG/DTG分析

炭化物のTG分析の結果をFig.4-3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の燃焼開始温度は540°Cで、燃焼終了温度は660°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°Cとオガ炭よりも24°C高い値を示す。また、燃焼終了温度は719°Cとオガ炭よりも59°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は、燃焼開始温度と燃焼終了温度が495°C、639°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°C、80°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。

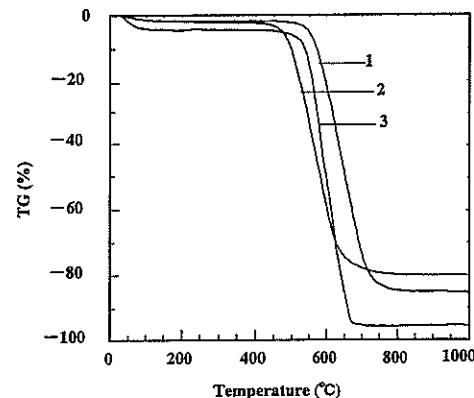


Fig.4-3 Thermo gravimetric analysis of charcoals.

(Sample 1: spent grain charcoal, sample 2: spent grain+Ca(OH)₂ charcoal, sample 3: sawdust charcoal)

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⁸⁾。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69°Cも低下したのは、Ca(OH)₂の添加によりビール粕成形炭の表面積が増加し、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°C/minに設定されているので、(燃焼終了温度-燃焼開始温度)/(20°C/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7.8min、Ca(OH)₂添加ビール粕成形炭では7.2minとなり、オガ炭の6minと比較して長いので、ビール粕成形炭は燃焼速度が遅いことがわかる。

各炭化物のDTG分析結果をFig.4-4に示す。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°C以上の温度帯に1つだけ認められる。オガ炭の場合100°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ことに起因する、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°C、Ca(OH)₂添加ビール粕成形炭の場合は582°C、オガ炭の場合は577°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1.56mg/min、ビール粕成形炭とCa(OH)₂添加ビール粕成形炭では1.15~1.20mg/minとなり、オガ炭が高い値を示している。

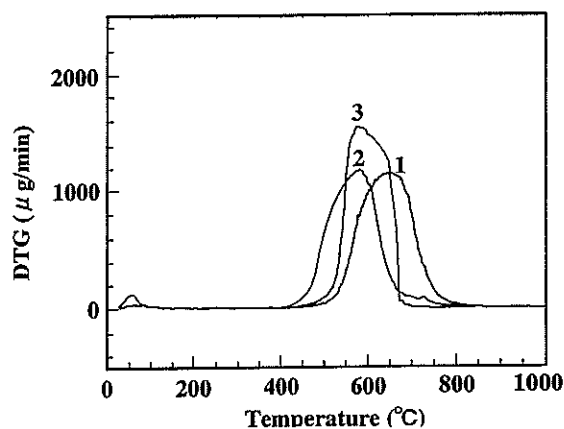


Fig.4-4 Derivative thermo gravimetric analysis of charcoals.
(Sample 1: spent grain charcoal, sample 2: spent grain +Ca(OH)₂ charcoal,
sample 3: sawdust charcoal)

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分析を行なうと1つの大きなピークが観察されることをTartarelliらが報告している⁷⁾。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。

4.4 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、ビール粕成形炭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12wt%および約16wt%含まれており、これがビール粕成形炭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の添加によるビール粕成形炭の比表面積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。

参考文献

- 1) 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, pp.18-24 (1998)
- 2) 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, pp.73-79 (1999)
- 3) Vasudevan, P. and Gujral, G S.; “Potential of Underexploited Weeds as Bioenergy Resource”, Bioenergy, Vol.84, pp.162-165 (1985)
- 4) Shah, M. R., Raza, M. Z. and Ahmed N.; “Characterization of Lakhra Coal by TG/DTG”, Fuel Science Technology Int', Vol.12, pp.85-89 (1994)
- 5) Tartarelli, R., Giorgini, M., Ghatti, P. and Belli, R.; “DTG Combustion Behavior of Charcoals”, Fuel, Vol.66, pp.1737-1738 (1987)
- 6) 佐藤清仁, 八木紀依, 岡本裕行, 井上雅夫, 阿尻雅文, 芝田準次; “ビール粕炭化物の物性と燃焼特性”, 資源と素材, Vol.117, No.7, pp.587-590 (2001)
- 7) 岡本裕行, 佐藤清仁, 八木紀依, 井上雅夫, 山崎秀一, 石田清治, 芝田準次; “ビール粕を原料とする成形炭の製造装置の開発”, 化学工学論文集, Vol.28, No.2, pp.137-142 (2002)
- 8) Freeman, M. C. and Vore, P. A. “Estimation of Exhaust gas of the artificial coal including the absorbent”, 石炭利用技術情報, Vol.13, pp.11-13 (1992)

第5章 ビール粕成形炭の燃焼特性

5.1 緒言

木炭には、備長炭に代表される白炭、池田炭に代表される黒炭、おがくずを成形後炭化したオガ炭等があり、それぞれの炭の品質は日本農林規格に定められている¹⁾。日本農林規格による炭の品質評価では、硬度と長さによって分類されている。備長炭のようにうばめがしを原木とする炭あるいは高温で焼いた炭は、固く比重が大きい。燃料に使用される木炭は、継続して燃焼する長さが異なる。これを評価するパラメータはなく、従来「火持ち」という言葉で表現されてきた。着火し、連続して燃焼する時間が長ければ長いほど「火持ちが良い」と言われる。比重の大きい炭は火持ちが良く、一般的に品質は良いとされる。そのため、炭の品質を評価する一指標として炭の硬さ(硬度)を使用する方法が考案されている。さまざまな炭の硬度測定の結果については、三浦が報告している²⁾。

硬度以外に炭の品質を評価する方法として精練度がある。精練度とは木炭の電気抵抗を測定し、木炭の炭化の程度を評価する方法で、岸本らによって考案されたものである³⁾。

ビール醸造における仕込工程から発生する麦汁抽出後の残渣は通常、ビール粕と呼ばれ、これを乾燥させた後成形し、低酸素雰囲気下で加熱焼成するとビール粕成形炭を得ることができる⁴⁾。得られたビール粕成形炭の燃料としての品質を評価するためには、木炭と比べて火持ちが良いのか悪いのかを数値化する必要がある。

そこで、本研究では炭化物の燃焼特性を把握するために2種類の装置を開発し、ビール粕成形炭、備長炭、オガ炭の燃焼特性を評価することを試みた。燃焼速度測定装置は、一定条件下で炭を燃焼させながら質量の経時変化を測定することにより、火持ちを数値化しようとするものである。一方、燃焼ガス温度測定装置は、一定条件下で炭を燃焼させながら通気ガスの排気温度を連続的に測定することにより、同様に火持ちを数値化しようとするものである。ビール粕成形炭、オガ炭および備長炭について、これらの装置で火持ちを評価した⁵⁾。

5.2 従来の木炭評価方法

ビール粕成形炭の品質を評価する装置を開発するにあたって、従来、木炭の品質がどのように評価されてきたかを調査した。その結果、硬度と精煉度という基準が使われてきたことがわかった。

硬度の測定方法とは、鉛その他の金属を混合してつくった合金の金属片の先端を刃物状に削り、その金属片先端で木炭の断面を引っ掻き、引っ掻き傷がつくか、つかないかで硬度を決める評価方法である。日本農林規格では、備長炭は硬度 15 以上であることが規定されている¹⁾。

精煉度とは、炭化の程度が進んでいるほど電気抵抗値が小さくなる性質を利用した、木炭の炭化指数のことである。木炭精煉計で測定され、木炭の電気抵抗値の指数で表される。

実際に炭を燃焼させた場合、炭の種類により、燃焼する速さに違いがあり、「火持ちが良い」あるいは「火持ちが悪い」という表現が用いられてきた。一般的に備長炭などの白炭は着火が難しいが火持ちが良く、池田炭などの黒炭は着火しやすいが火持ちが悪いといわれている。この「火持ち」とは、炭がどれくらい長い間燃えているかを表現した言葉である。固形燃料の燃焼については、発熱量測定、着火温度測定の他に、熱重量分析 (TG)、微分熱重量分析 (DTG) や示差熱分析 (DTA) などがある。第4章では、これらの分析手法を用いて燃焼特性を評価・比較した。しかし、木炭等小規模で用いられる固形燃料について、実際の使用条件に近い雰囲気において、どのくらい長い間燃えているかを客観的に数値評価した例はなく、「火持ちが良い」「火持ちが悪い」といった言葉も、単に経験的に用いられているにすぎない。ここにこの研究の必要性がある。

5.3 燃焼速度測定装置の開発

5.3.1 燃焼速度測定装置の試作

燃焼特性を評価するために、炭を使用するのに近い条件で燃焼させ、その時の質量経時変化を測定して、質量が半分に減るまでの時間である半減期 (T_{50})、質量の70%が失われるまでの時間である70%減期 (T_{70}) および質量の90%が失われるまでの時間である90%減期 (T_{90}) を使用した比較を試みた。質量の減少速度によって燃焼している時間の長さが評価できると考えられる。

燃焼速度測定装置は Fig.5-1 のような構造である。本装置は、試料炭を燃焼させる燃焼缶、燃焼缶に一定量の空気を送り込むポンプ、燃焼中の試料炭の重量変化を測定する重量計、燃焼中の温度を測定する温度計からなっている。試料炭を燃焼させるための燃焼缶は、中に炭を入れて計量しながら燃焼させる必要上、軽量化しなければ精度が落ちる可能性がある。そこで、清涼飲料の 350cm³ スチール製缶 (φ55mm) を 2 個利用して燃焼缶を作成した。スチール缶の缶蓋を除去し、事前に缶を加熱して缶内面塗料を蒸発させた後、一方の缶には φ7mm のエア導入口を 1ヶ所空け、もう一方の缶には約 φ2mm のエア導入口を均等に 12 個空けた。前者を上、後者を下にしてステンレステープで緊結し、周囲を軽量のガラス繊維製断熱材 (例アスク, ガラス角打パッキン) で巻いた。缶の内面にも同様にガラス繊維製断熱材を張り、炭の燃焼熱が放散しにくい構造として、試料炭が燃焼中に立ち消えを起こすことを防いだ。缶の上部の燃焼缶に着火した試料炭を入れ、缶の下部にはダイヤフラム式の定量エアープンプ (例ケー・エヌ・エフ・ジャパン, N86K-18) からのエア配管を差し込んだ。エア配管の先端はガラス管 (φ6.7mm) を使い、燃焼缶から発する熱に耐えると同時に、質量減少に伴う燃焼缶の動きに応じてエア配管先端部がスライドできるようにした。

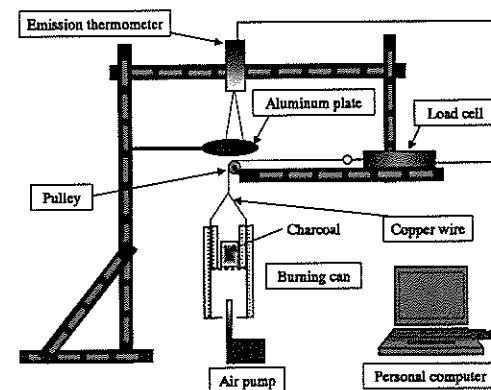


Fig.5-1 Experimental apparatus for burning rate analysis of charcoal

燃焼缶はステンレス製滑車を支点に極細銅線でつり下げられ、重量計（㈱エー・アンド・ディー、フォースゲージ AD-4937-5N）に連結されている。燃焼缶上端部から 200mm の位置に放射率 0.94 になるよう塗装を施したアルミ製円盤（φ94mm）を配置し、更に上部から放射温度計（㈱キーエンス、IT2-80）で円盤の裏面の温度を測定できるように配置した。フォースゲージおよび放射温度計は、いずれも測定データを電圧で出力できる端子を備えており、パソコン用データ収集装置（㈱キーエンス、NR-110）を介して測定データをパソコンに取り込むようにした。データの収集周期は 60 秒とした。装置全体はアングルで組み立てた箱の中に入れ周囲をアルミ箔で巻き、風の影響で燃焼缶がふらつくことの無いよう配慮した。

本装置を使用して燃焼特性を評価した炭は、ビール粕成形炭（原料の乾燥ビール粕に対して消石灰を 2.5wt% 添加）、備長炭（南部川村森林組合）、オガ炭（サンホワイト太陽炭㈱）の 3 種である。ビール粕成形炭には約 12% の灰分が含まれているため、そのままではビール粕成形炭は着火しにくく燃料として適さない。そこで、ビール粕成形炭を製造する際の成形工程において消石灰を 2.5wt% 添加して燃料として使用可能にしている。筆者らは、消石灰を添加することにより灰分量は更に増加するものの比表面積が増加するために燃焼性が向上することを明らかにしている⁶⁾。また、炭化物中のアルカリ金属やアルカリ土類金属化合物の存在は炭素のガス化及び燃焼の触媒として作用することが知られている^{7) 8)}。それぞれの試料炭の物性を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Proximate analysis (wt %) of charcoals

Charcoals Property	Spent grain +Ca(OH) ₂ charcoal	Oga-tan	Bincho-tan
Ash content	15.5	2.1	6.8
Volatile matter	10.3	9.9	8.8
Fixed carbon	71.8	81.5	82.0

表中のそれぞれの成分合計が 100wt% にならないのは、各物性が独立した装置で測定され、全く同じ試料炭で測定ができないために生じたものである。試料炭を 40g の大きさに切り分け、真空乾燥機（㈱いすゞ製作所、SVD-13S）内で 0~0.02MPa×110℃×24 時間の条件で乾燥させ、試料炭に吸着している水分などの物質を離脱させた。これをデシケーター内で放冷後使用した。試料炭の直径と長さはともに約 30~40mm であった。試料炭を携帯用ガスコンロ上で火熾し器を使って着火し、着火面を下に向けて燃焼缶に投入した。それぞれの炭の着火性を考慮して火熾し器の使用条件を変更し、確実に着火する最小時間だけ加熱した。いずれの場合も着火を促進するために、清涼飲料の 350cm³ スチール製缶（φ55mm）の蓋と底を除去し、内外面にガラス繊維製断熱材を巻きつけて作成した筒をかぶせ、その上に火熾し器の蓋を載せて加熱を開始するようにした。着火しにくいビール粕成形炭の場合は火熾し器の蓋を載せて 13 分間加熱後に蓋を取って 2 分間加熱することとし、備長炭とオガ炭の場合は火熾し器の蓋を載せて 5 分間加熱後に蓋を取って 2 分間加熱することとした。燃焼缶に試料炭を投入後、速やかにこれを重量計に懸垂するとともにエアポンプを起動させて、温度と質量の経時変化を測定した。測定の完了は、放射温度計の表示が室温と変わらなくなる時点とした。採取したデータは、重量減少率としてグラフ化するとともに、回帰式を算出した。回帰式から、T₅₀ と T₇₀、T₉₀ を計算して、燃焼特性の指標とした。

質量の検出方法について以下に説明する。重量計はその負荷に正比例した出力信号を出すように設計されているため、算出式は出力信号を x、質量を y として、つぎのように表すことができる。

$$y = ax + b$$

測定開始時の質量と出力信号をそれぞれ w₁、V₁、測定終了時の質量と出力信号をそれぞれ w₂、V₂ で表すと、次式が得られる。

$$a = (w_1 - w_2) / (V_1 - V_2)$$

$$b = w_1 - \{V_1 (w_1 - w_2) / (V_1 - V_2)\}$$

a と b を測定の都度計算し、質量 y を算出した。

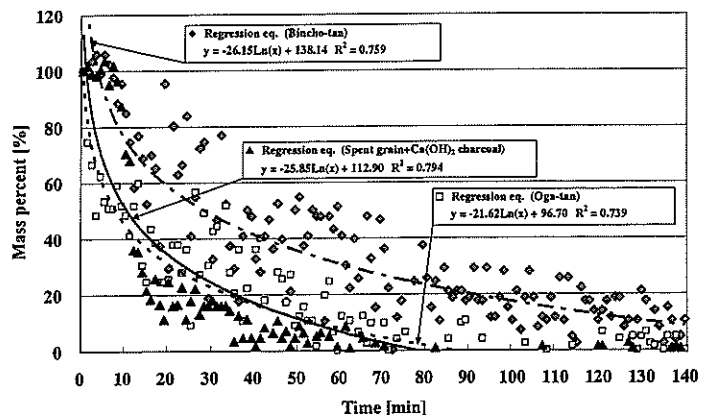
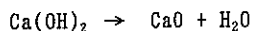


Fig.5-2 Mass reduction of charcoals in burning rate analysis as a function of time

5.3.2 実験結果および考察

試料炭は質量 40g のものを出発物質としており、これを真空乾燥によって水分等の吸着物質を除去しているため、その質量は 36.9~39.7g の範囲であった。ビール粕成形炭、備長炭、オガ炭について各 2 回づつ測定を行い、その結果を質量減少率経時変化として Fig.5-2 に表した。

ビール粕成形炭には消石灰が含まれており、燃焼に伴い次の反応が起こるため消石灰そのものも減量することが考えられる。



上記の式から計算すると、添加した消石灰の質量分の約 24.3wt% が水蒸気として揮発する。

ビール粕成形体を炭化した際の収率は約 30%、消石灰はビール粕原料の 2.5wt% 分添加していることから、ビール粕成形炭の消石灰含量は約 8.3wt% と推定される。従って、ビール粕成形炭を燃焼させた際の含有消石灰の水分減量は 2.0wt% 程度と考えられるので、ビール粕成形炭中の消石灰が熱分解して減量する質量については無視した。

Fig.5-2 からビール粕成形炭とオガ炭との間には顕著な燃焼特性の差は見られないことがわかる。ビール粕成形炭やオガ炭と比較して備長炭の燃焼特性は明らかに優れている。Fig.5-2 に示される質量減少率の経時変化について回

帰式を算出したところ、いずれの場合も対数曲線近似において、高い相関（相関係数 $R^2 > 0.73$ ）を持つ回帰式が得られた。回帰式算出にあたっては、2 次関数近似や 3 次関数近似も行ってみたが、相関係数が最も大きかったのは対数関数近似であった。

質量が半減するまでの時間である半減期 T_{50} と質量が 30% に減るまでの時間である 70% 減期 T_{70} および質量が 10% に減るまでの時間である 90% 減期 T_{90} を計算した結果を Fig.5-3 に示す。 T_{50} と T_{70} の計算には、Fig.5-2 に示した回帰式を用いた。

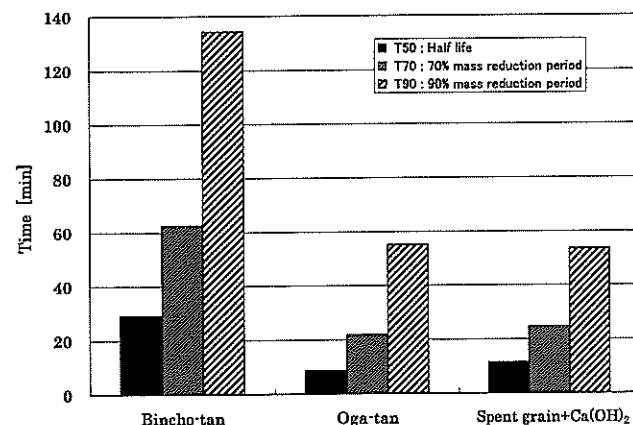


Fig.5-3 Half life T_{50} , mass reduction period T_{70} and T_{90} in burning of various charcoals

Fig.5-3 から明らかなように、ビール粕成形炭はオガ炭と同程度の半減期と 70% 減期、90% 減期を持つこと、備長炭はビール粕成形炭やオガ炭の約 2.4~3.3 倍の半減期と 70% 減期、90% 減期を持つことがわかる。

これらの結果から、試作した燃焼速度測定装置は半減期や 70% 減期、90% 減期を用いて数値化して、炭の燃焼特性を定量化できる装置であると考えられる。

5.4 燃焼ガス温度測定装置の開発

5.4.1 燃焼ガス温度測定装置の試作

燃焼特性を評価するもう1つの方法として、炭を使用するのに近い条件で燃焼させ、燃焼ガス温度の経時変化を測定して燃えつきるまでの時間をもって比較することを試みた。

燃焼ガス温度測定装置は Fig.5-4 に示されている構造である。

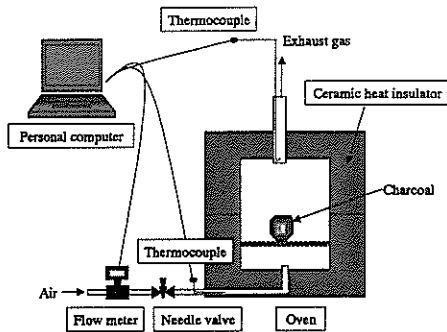


Fig.5-4 Experimental apparatus for burning temperature analysis of

本装置は、試料炭を燃焼させる燃焼炉、燃焼炉に一定量の空気を送り込む配管、空気流量を測定するための流量計、装置入口空気の温度および出口ガスの温度を測定するための熱電対からなっている。

試料炭を燃焼させるための燃焼炉は、できるだけ放熱を抑え炭の立ち消えを防止できるように、市販のブリキ缶（ $\phi 160\text{mm}$ ）の内面にガラス繊維製断熱材を厚さ 50mm で貼り付け、缶の中央部で試料炭を燃焼させた。缶の内部には市販のステンレス製目皿を配置して、試料炭はこの上で燃焼させるようにした。

空気はコンプレッサーから常に $0.5\text{m}^3/\text{h}$ で送気されるよう調整して、空気導入配管にはガス流量計（（株）山武, CMG-250）とニードルバルブを取り付けた。空気導入部と燃焼ガス出口にはそれぞれ熱電対（（株）岡崎製作所, T91-2000 B2K9 C1/450）を配置した。流量計と熱電対の出力はパソコン用データ収集装置を介してパソコンに接続され、データを取り込めるようにした。データの収集周期は 60 秒とした。

本装置を使用して燃焼特性を評価した炭は、ビール粕成形炭（原料の乾燥ビ

ール粕に対して消石灰を 2.5wt% 添加）、備長炭、オガ炭の3種である。試料炭の前処理は前項 5.3.1 で示した方法と同様である。デジタル自動温度調節電気炉（城田電気炉材（株）、ATORO・380W）を用いて、電気炉の炉内温度が設定温度 999°C に達した後、試料炭を入れて 30 分間加熱した。電気炉はほぼ密閉状態であり、加熱中には空気に暴露されず、試料炭を燃焼させずに加熱することができる。試料炭を 30 分加熱後に、素早く燃焼炉の目皿中央部に置き、蓋をするとともにパソコンへのデータ取り込みを開始した。測定は入口と出口のエアの温度が変わらなくなる時点をもって完了することとした。

5.4.2 実験結果および考察

燃焼ガス温度測定装置による測定結果は Fig.5-5 に示されている。図には、出口ガス温度の変化が時間の関数として表されている。

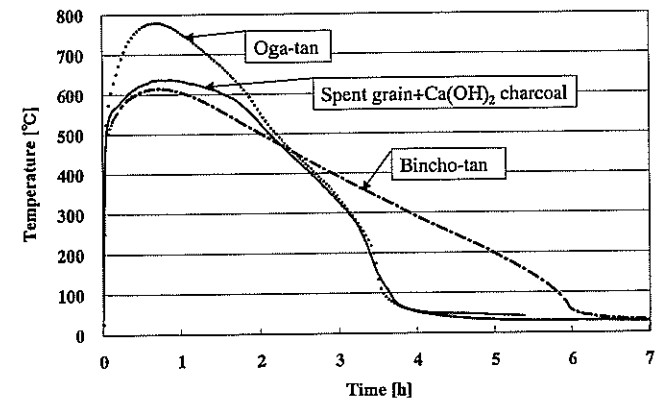


Fig.5-5 Temperature change in exhaust gas as a function of time

ビール粕成形炭の燃焼時間はオガ炭と近いが、ピーク時の温度はオガ炭よりも低いことがわかる。備長炭はビール粕成形炭やオガ炭に比べてピーク時の温度は低いが、燃焼時間が長い。出口ガス温度が常温になるまでの炭の燃焼時間は、ビール粕成形炭とオガ炭が約 5 時間、備長炭が約 6.5 時間であり、燃焼温度の測定が炭の燃焼特性の良否と関係づけられることが理解できる。

燃焼ガス温度測定装置内で試料炭がその燃焼によってエアに与えた熱量 Q

を考えると、熱量 Q は次のように計算できる。

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} (\lambda / \gamma \times q) dt = (t_2 - t_1) \times \lambda / \gamma \times q$$

ここで、 t_1 は入口エア温度[°C]、 t_2 は出口ガス温度[°C]である。また、 λ は空気比熱[kJ/(kg·°C)]、 γ は空気比容積[m³/kg]、 q は供給エア量[m³/h]である。空気比熱 λ および空気比容積 γ は0°Cから700°Cまでの平均値として、それぞれ 1.005 [kJ/(kg·°C)]および0.83 [m³/kg]とした。それぞれの試料炭について、試料炭が燃焼することによってエアに与えた熱量を計算した結果をFig.5-6に示す。

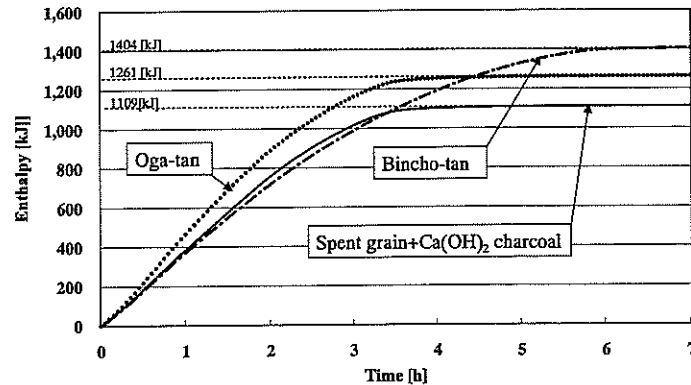


Fig.5-6 Enthalpy change in exhaust gas as a function of time

ここで示した熱量は測定開始から各時間までの発熱量の積算値である。熱量計算の結果から、備長炭はオガ炭と比較して出口ガス温度が高温にはならないが、発熱量としては最も大きいことがわかる。発熱量の大きさの順番は、備長炭、オガ炭、ビール粕成形炭であった。Fig.5-5でビール粕成形炭とオガ炭とは出口ガス温度の経時変化が類似した形状をしているにもかかわらず、熱量計算で両者に大きい差が生じるのは、オガ炭の燃焼初期の温度が高いことによるものである。ビール粕成形炭を消石灰無添加で試作した場合は、高い発熱量が測定され、備長炭とほぼ同じ発熱量であるという結果を得ている。

今回の試験で使用したビール粕成形炭は着火性を改善するために原料の乾

燥ビール粕に対して消石灰を2.5wt%添加したものであったが、消石灰の添加が灰分の増加となって発熱量を下げた結果につながったと考えられる。

開発した燃焼ガス温度測定装置は、燃焼炉出口ガスの温度の経時変化を測ることによって、炭の燃焼特性を定量的に評価できる方法であると考えられる。

5.5 結言

炭を燃料として使用した場合の「火持ち」を定量的に評価する方法を開発するために、2種類の装置、燃焼速度測定装置と燃焼ガス温度測定装置を試作し、ビール粕成形炭、備長炭、オガ炭について燃焼特性を評価した。得られた結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 燃焼速度測定装置および燃焼ガス温度測定装置のいずれを使用した場合も、燃焼時間は 備長炭>オガ炭=ビール粕成形炭（原料の乾燥ビール粕に対して消石灰を2.5wt%添加）の順で良かった。
- 2) 燃焼ガス温度測定装置から評価されるように、総発熱量は備長炭>オガ炭>ビール粕成形炭（原料の乾燥ビール粕に対して消石灰を2.5wt%添加）であった。
- 3) 試作した燃焼速度測定装置は、半減期や70%減期および90%減期を用いて数値化して、炭の燃焼特性を定量化できる装置である。
- 4) 試作した燃焼ガス温度測定装置は、燃焼炉出口ガスの温度の経時変化を測ることによって、炭の燃焼特性を定量的に評価できる装置である。

記号

a = inclination		[-]
b = intersection		[-]
q = amount of air		[m ³ /h]
Q = enthalpy of exhaust gas		[J]
R = correlation coefficient		[-]
t ₁ = temperature of air		[°C]
t ₂ = temperature of exhaust gas		[°C]
T ₅₀ = half period		[min]
T ₇₀ = 70% mass reduction period		[min]
T ₉₀ = 90% mass reduction period		[min]
V ₁ = output from load cell at initial point		[Volt]
V ₂ = output from load cell at final point		[Volt]
W ₀ = mass of charcoal before burning		[g]
w ₁ = mass of burning can and charcoal at starting time		[g]
w ₂ = mass of burning can and charcoal at last time		[g]
x = output from load cell		[Volt]
y = mass of burning can and charcoal		[g]
λ = heat capacity of air	1.005	[kJ/(kg·°C)]
γ = specific volume of air	0.83	[m ³ /kg]

参考文献

- 1) 岸本定吉; “備長炭と茶の湯炭”, 炭, pp.58-59 (1998)
- 2) 三浦伊八郎; “木炭の硬度及12性質の研究”, 大日本山林會報, Vol.433, pp.9-28 (1918)
- 3) 岸本定吉, 古谷剛; “木炭の精煉度の決定法”, 特許公報, 昭和 27-3750 (1952)
- 4) 岡本裕行, 佐藤清仁, 八木紀依, 井上雅夫, 山崎秀一, 石田清治, 芝田準次; “ビール粕を原料とする成形炭の製造装置の開発”, 化学工学論文集, Vol.28, No.2, pp.137-142 (2002)
- 5) 岡本裕行, 井上雅夫, 山本秀樹, 芝田準次; “炭化物の燃焼特性の簡便評価法について: 化学工学論文集, Vol.29, No.3, pp.466-470 (2003)
- 6) 佐藤清仁, 八木紀依, 岡本裕行, 井上雅夫, 阿尻雅文, 芝田準次; “ビール粕炭化物の物性と燃焼特性”, 資源と素材, Vol.117, No.7, pp.587-590 (2001)
- 7) Lee, W.D. and S.D.Kim; “Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification” Fuel, Vol.40, No.9, pp.1387-1393 (1995)
- 8) Perez-Florindo, A., D.Cazorla-Amoros and A.Linares-Solano; “CO₂-carbon gasification catalyzed by alkaline-earths: Comparative study of the metal-carbon interaction and of the specific activity” Carbon, Vol.31, No.3, pp.493-500 (1993)

第6章 ビール粕を原料とする成形炭の水質浄化特性

6.1 緒言

ビール・発泡酒の生産により、アサヒビール社では年間約37万トンの副産物・廃棄物が発生する。そのうち約80%は、仕込工程で発生する麦芽殻皮で、その他は、排水処理で発生する汚泥がそれぞれ約10%、びんなどのガラス屑類が約7%を占めている。排出される麦芽殻皮はビール粕と呼ばれており、ビール粕の有効活用方法は乳牛・肉牛用飼料としての利用に依存している。畜産統計¹⁾によると乳牛や肉牛の頭数は概ね減少傾向にあり、安定したビール生産を保障するためには、ビール粕の有効利用の多様化が望まれる。

筆者らは、廃棄物であるビール粕を炭化して、得られた炭化物の水質浄化特性を検討した。これまでに木炭による河川等の水質浄化の研究は多数行われているが、いずれも木炭を水中に設置するだけで、木炭の細孔を利用した有機物の吸着材としての使い方がほとんどであった。この方法は吸着能力の優れた吸着材として利用できる反面、頻繁な交換作業が必要となり、除去した木炭の処分、すなわち二次処理が問題となる。木炭を水質浄化材として利用する場合、安価に生産するためには廃材などの木材を原料にするか、安い外国産の木炭を使用することが必要である。しかし、有害物質を含まない安価な原料を均一な品質で集めることは非常に困難である。また、外国では輸出用の木炭生産のために天然林が伐採され、環境破壊につながっている²⁾。このような観点から、安全で大量に発生するビール粕を炭化原料とすることは意義があるものと考えられる。

本研究では、ビール粕成形炭を水質浄化の吸着材としてではなく、微生物担体として有効活用することを目的として、ビール粕成形炭の水質浄化特性を検討した。ビール粕を乾燥、成形、炭化して均一な品質の成形炭を量産する技術の開発³⁾を行い、ビール粕成形炭を微生物担体として水質浄化に適用できるか否かを評価するために、ビール粕成形炭の特性評価試験を行った。一方、ビール粕はリンを含んでおり、ビール粕を原料として製造された成形炭からリン分が水中へ溶出する可能性がある。本研究では、成形炭からのリンの溶出制御についても検討を行った⁴⁾。

6.2 試料および実験方法

6.2.1 原料および試薬

実験に使用したビール粕成形炭は Fig.6-1 に示すような方法で製造した。

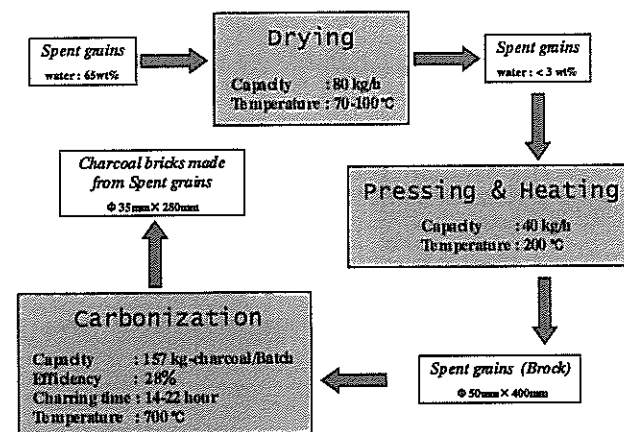


Fig.6-1 Production process of charcoal bricks made from spent grains

ビール工場から入手した機械脱水済みビール粕(含水率約65%)を乾燥し、含水率を3%未満まで下げた。その後、オガズ用成形機を改造した成形機で加熱圧縮成形を行い、直径50mm、長さ400mmの棒状に成形した。これを炉に入れ、低酸素雰囲気中で炭化した。炭化炉は炭化原料の熱分解ガスを回収燃焼させ、その排ガスを循環して炭化する方式(熱風循環式炭化法)であり、炭化原料を直接燃焼させることがなく、高い炭化物収率が得られる³⁾。

ビール粕成形炭の組成分析の結果から、重量比で約2wt%のリンが含まれている。リンの溶出を避けるために、ビール粕を事前に1mol/dm³塩酸に浸漬させてリンを除去し、その後pHが中性付近になるまで水洗処理したビール粕を乾燥後圧縮成形、炭化して、ビール粕成形炭(塩酸処理炭)を作成した。ビール粕成形物を炭化するための最終到達温度は1073Kとした。一方、原料の前処理を行わずに乾燥成形して、873Kで炭化した炭化物(低温炭)、1073Kで炭化した炭化物(高温炭)を用意した。市販の炭との性能を比較するために、木炭水質浄化装置(関東洋エコーサーチ)で採用されているマレーシア産木炭を準

備した。木炭水質浄化装置は曝気機能を備えており、木炭を交換することなく5年以上の長期間にわたって効果があることが示されている。このとき、木炭は微生物担体として機能することが同社によって報告されている⁵⁾。得られた成形炭および木炭を粉碎・分級して供試炭を調製した。これらの4種類の炭化物（塩酸処理炭、低温炭、高温炭、マレーシア産木炭）を用いて、水質浄化特性を調べた。用いた炭化物の物性は Table 6-1 に示されている。

Table 6-1 Physical properties of charcoals used in this experiment

	Spent grain charcoal charred at 1073K	Spent grain charcoal charred at 873K	Spent grain charcoal charred at 1073K (treated with HCl)	Charcoal for water purification
Hardness [-]	20	12	20	1
Refining degree [Log(Ω /cm)]	< 0.5	6.0	< 1	5.8
Density [g/cm ³]	1.8	1.6	1.8	1.8
Volatile compound [wt%]	7.7	10.8	6.7	20.5
Total-C [wt%]	68.0	73.6	73.4	77.8
Total-N [wt%]	4.9	6.4	4.6	0.4
Ash [wt%]	11.9	11.2	7.5	3.5
Total-P [wt%]	2.0	1.9	0.67	0.07

ビール粕成形炭中のリンを固定化し溶出を制御するために、乾燥ビール粕に対して水酸化カルシウム（スーパー消石灰，協和㈱）を2.5～20wt%添加して炭化したビール粕成形炭（リン固定炭A）および炭酸カルシウム（1級試薬，関東化学㈱）を10～20wt%添加して炭化したビール粕成形炭（リン固定炭B）を作成した。

6.2.2 実験方法

供試炭（塩酸処理炭、低温炭、高温炭、マレーシア産木炭）をそれぞれハンマーで粉碎後分級した。JIS標準篩（目開き：19.0mm/ワイヤー径：3.15mm）の篩下、JIS標準篩（目開き：9.5mm/ワイヤー径：2.24mm）の篩上として分級された-19mm～+9.5mmの炭化物を試験に用いた。水質浄化特性を調べるための実験装置は Fig.6-2 に示されており、それぞれの炭化物をカラム（長さ800mm×内径80mm）に充填した。

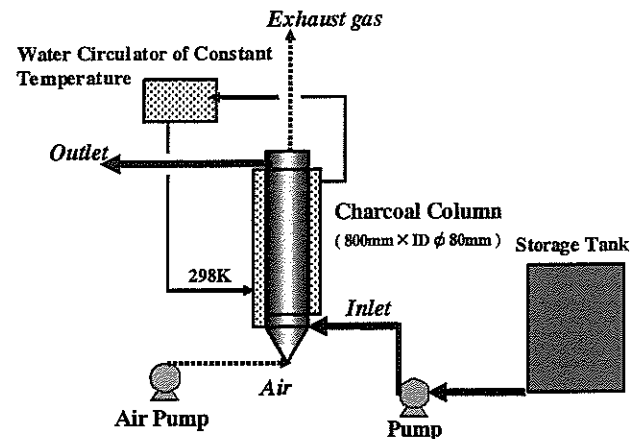


Fig.6-2 Experimental apparatus of water purification

カラム底部は円錐部となっており、円筒部と円錐部の接続箇所付近から水平方向に処理すべき原水を4～16cm³/minの流速の上向流で通水し、空気をカラム底部から100～200cm³/minの流速で原水と並流で通気した。処理温度を一定とするために、カラムにはウォータージャケットを取り付け、ジャケット内には298Kの恒温水を循環させた。塔径と充填物の直径の比が8以下では、液の分散が悪くなることが報告されている⁶⁾ので、カラムの直径を考慮して粉碎後の炭化物の直径を-19mm～+9.5mmとした。カラムの総容積は約4,000cm³であり、供試炭を充填したところ空隙率は約50%であった。曝気量は、各カラムとも溢流部で溶存酸素が飽和状態となる100～200cm³/minとした。曝気だけで水質が浄化される程度を確認するためにブランク試験を行った。

霞ヶ浦の湖水を用いて、2000年5月から約半年間の予定で実験を実施した。当初は滞留時間を8hに設定し、原水流入量は4cm³/minとしたが、浄化の度合いを見ながら不連続的に増加させることとした。原水は実験場所に近い霞ヶ浦から週に2回取水することとした。原水および処理水のCODMnの測定には吸光度式CODMn測定セット（セントラル科学㈱）、TOCの測定にはTOC計（TOC-5000，㈱島津製作所）、全窒素濃度の測定には全窒素計（スミグラフ Model N-10，㈱住化分析センター）、全リン濃度の測定には全リン計（スミグラフ Model P-1500，㈱住化分析センター）を用いた。カラム実験終了後の供試炭に付着した微生物は、走査型電子顕微鏡（JSM-5400，日本電子㈱）で観察した。

ビール粕成形炭からのリンの溶出を防ぐために、ビール粕中のリンを難溶解性物質であるリン酸カルシウムに変換して化学的に固定することを試みた。リン酸カルシウムは水に対して溶解度が低く、ビール粕とカルシウム源は成形工程で混合するという比較的簡単な操作で製造可能であることから、容易で効果の高い方法と考えられた。カルシウム源としては2種類試した。

水酸化カルシウムを添加したビール粕成形炭をリン固定炭Aとする。リンの量から計算した結果、原料の乾燥ビール粕に対して必要な水酸化カルシウム添加量は約7wt%であった。2.5wt%、5wt%、10wt%、20wt%の水酸化カルシウム添加率でリン固定炭Aを調製した。リン固定炭Aは、所定量の水酸化カルシウムを乾燥ビール粕と混合して圧縮加熱成形した後、電気炉にて1073Kで炭化することによって調製した。リン固定炭Aとビール粕成形炭（高温炭）の各5gを分取し、それぞれ100cm³の純水と混合して24h静置して、水中に溶出するリン濃度を調べた。

炭酸カルシウムを添加したビール粕成形炭をリン固定炭Bとする。原料の乾燥ビール粕に対して炭酸カルシウム添加量を10wt%、20wt%、25wt%としてリン固定炭Aの場合と同様にリン固定炭Bを調整した。但し、リン固定炭Bの場合は、ビール粕と炭酸カルシウムの接触面積を広げ確実にリンを固定化するために、乾燥ビール粕を粉碎機（製粉機 ハンディ2, 宝田工業(株)）で粉碎し、その後炭酸カルシウムと混合した。乾燥ビール粕の粒度分布を測定した結果、メジアン径は330μmであった。

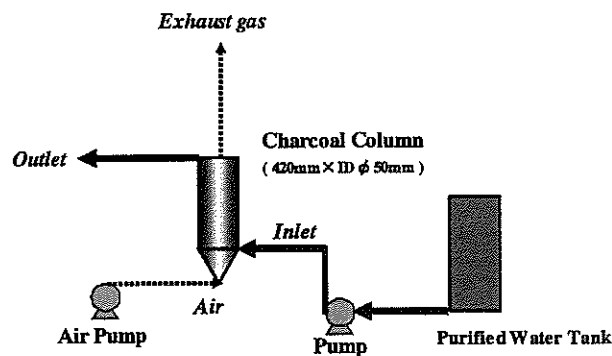


Fig.6-3 Experimental apparatus for water purification

リン固定炭Bとビール粕成形炭の各800cm³を、Fig.6-3に示すカラムにそれぞれ充填し、純水を6.5cm³/minの流速で通水して、カラム出口でのリン濃度とpHを測定した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 溶存有機物の除去特性

Fig.6-2に示した水質浄化装置に150日間通水して、溶存CODMn値の経時変化を調べ、その結果をFig.6-4に示した。縦軸にCODMnの値を、横軸に通水日数をプロットした。塩酸処理炭、低温炭、高温炭およびマレーシア産木炭について、それぞれの処理水の溶存CODMn値を実験開始10日後から88日後までの間について平均して、母平均の差に関する検定を行った。高温炭と低温炭、高温炭と塩酸処理炭の間には、処理水の溶存CODMn値の平均値についてそれぞれ有意水準5%で有意差が認められ、統計的に高温炭が溶存有機物の除去に優れていた。

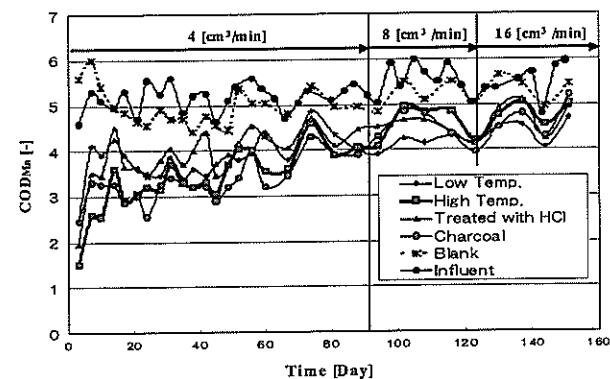


Fig.6-4 CODMn change in influent and effluent as a function of time

高温炭とマレーシア産木炭の間には、処理水の溶存CODMn値の平均値に有意水準5%で有意差が認められず、処理能力は同等と考えられる。

ブランク試験として行った炭を入れない条件での曝気操作では、滞留時間がいくら長いかかわらず有機物はほとんど除去されなかった。約半年にわたる実験の結果、Fig.6-4のように通水量を4cm³/minとした場合（滞留時間

8hの場合)、湖水の溶存有機物の約23~36%が除去された。ビール粕成形炭およびマレーシア産木炭を使った場合に、実験当初に除去率が高いのは微生物による分解の結果ではなく、炭の持つ吸着能によるものと考えられる。処理水CODMnの値が急激に上昇してくる約10日目、ビール粕成形炭および木炭の吸着破過点であると考えられる。通液92日後と123日後に通水量を増加させたところ、液の滞留時間が減少するほど処理水のCODMn値は原水に接近する結果となった。

6.3.2 溶解性窒素の除去特性

水質浄化装置に150日間通水して、溶解性窒素量の経時変化を調べ、その結果をFig.6-5に示した。図から、低温炭を用いた場合には溶解性窒素量はblank試験より高くなる場合がみられ、窒素成分が溶出する現象が観察された。

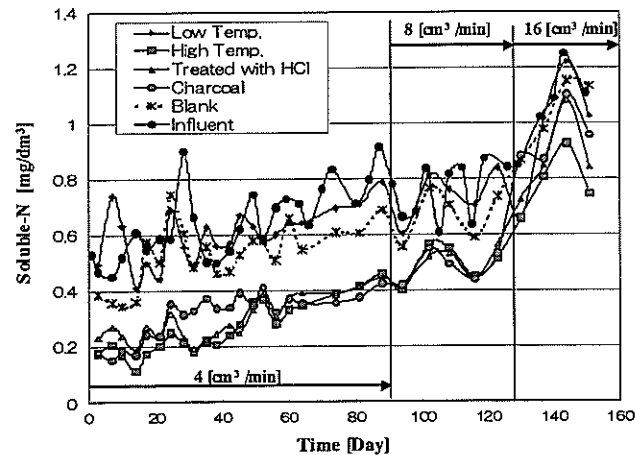


Fig.6-5 Soluble-N change in influent and effluent as a function of time

Table 6-1に記載の通り、ビール粕成形炭はマレーシア産木炭よりも窒素成分を多く含んでいる。また、低温炭では揮発成分の残留が多く、窒素化合物が溶出していると考えられる。高温炭を使用した場合では、通水量を4cm³/minとしたとき(滞留時間8h)、約45~70%の溶解性窒素が除去できる。高温炭による溶解性窒素量の除去特性は、マレーシア産木炭の効果とほぼ同じであった。

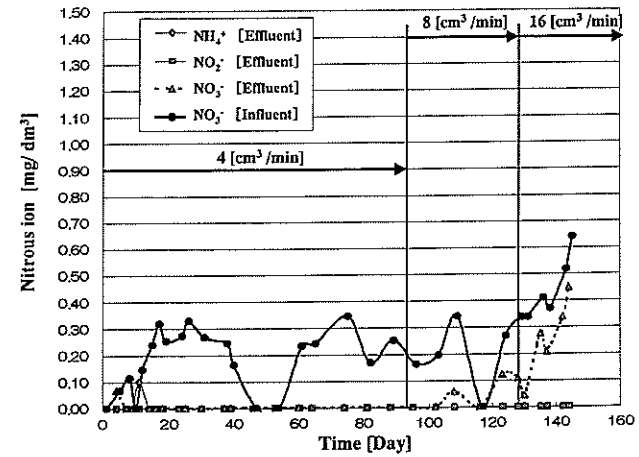


Fig.6-6 Nitrous ion change in influent and effluent as a function of time

Fig.6-6は、原水と高温炭カラム処理水中の溶解性窒素について、窒素イオン種ごとの存在量の経時変化を示している。原水中の窒素はアンモニア態窒素や亜硝酸態窒素の形で検出されることはなく、イオン種としては硝酸態窒素の形で検出されるのみであった。高温炭カラムで水質浄化を行ったときに、窒素を除去している微生物は硝酸態窒素を代謝する微生物であると考えられる。溶存有機物の除去特性と同様に、通水92日後と123日後に通水量を増加させたところ、通水量の増加に伴って溶解性窒素の除去率がそれぞれ低下した。

6.3.3 溶解性リンの除去特性

水質浄化装置に150日間通水して、リン濃度の経時変化を調べ、その結果をFig.6-7に示した。

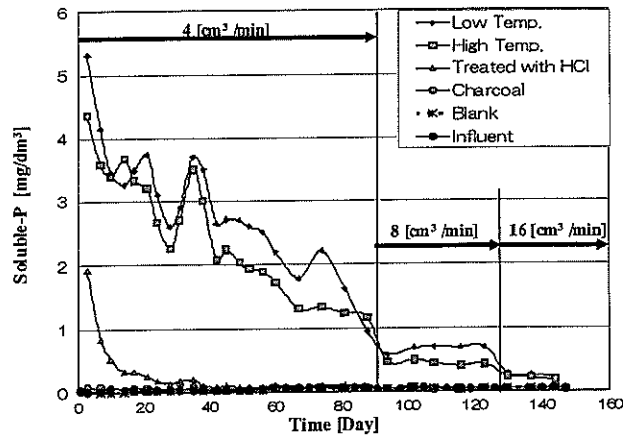


Fig.6-7 Soluble-P change in influent and effluent as a function of time

縦軸にリン濃度の値を横軸に通水日数を表した。ビール粕成形炭には約 2wt%のリンが含まれているので、通水初期 (20 日間) の平均で約 3.5ppm、通水期間 20~90 日の平均で約 2ppm、通水期間 90 日~150 日の平均で約 0.5ppm のリンが溶出する結果が得られた。原料であるビール粕を塩酸で洗浄して作成した塩酸処理炭では、溶出するリンの量は極端に減少した。通水 40 日目までは原水のリン濃度より高い濃度であったが、通水日数に応じてリン濃度は低下し、通水量が多いほどリン濃度は減少した。ビール粕成形炭を用いると、処理水のリン濃度は原水のリン濃度より高い濃度であり、リンの溶出防止の対策をしなければならない。マレーシア産木炭については、原水濃度と差異がなく、リンの溶出はないが除去もされないことがわかった。

6.3.4 pH 変化と使用済炭の SEM 観察

水質浄化装置に 150 日間通水したときの出口 pH の経時変化を Fig.6-8 に示す。各炭によるカラム処理水の pH は、環境基準である 6.5~8.5 の範囲内であり、原水の pH と同等であった。木炭水質浄化装置にマレーシア産木炭を採用している (株) 東洋エコリサーチからの報告の通り、木炭によるカラム処理水は当初黒く濁るほどの木炭粉の流出が認められ、炭が摩滅することがわかった。一方、ビール粕成形炭のカラム処理水からは炭化物粉の発生は認められなかった。

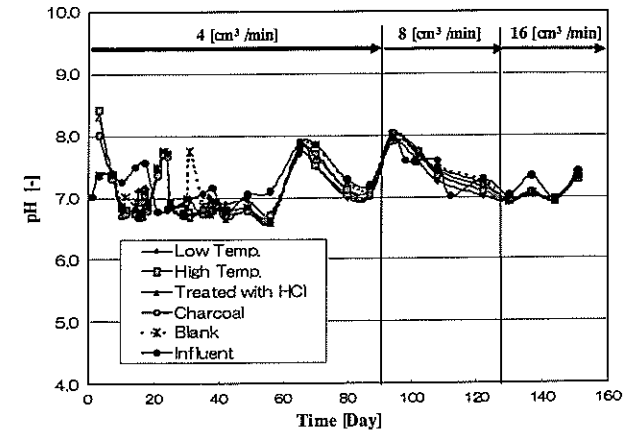
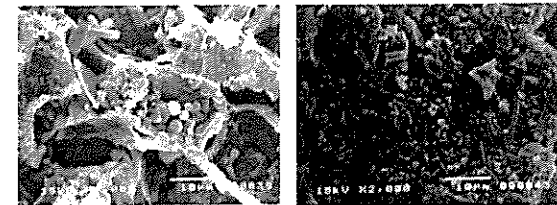


Fig.6-8 pH change in influent and effluent as a function of time

カラム水質浄化試験後に回収した高温炭を走査型電子顕微鏡で観察した結果を Fig.6-9 に示す。150 日間使用後の木炭および高温炭には微生物が繁殖していることが観察される。炭の細孔が微生物の住処となっていることが、SEM 写真から観察された。



Charcoal for water treatment

Charcoal bricks made from beer lees at 1073K

Fig.6-9 SEM photographs of charcoals after water treatment test

6.3.5 水酸化カルシウム添加によるリンの溶出制御

Fig.6-10 は、成形・炭化時に添加した水酸化カルシウムの添加率と調製した成形炭 1g あたりの 24 時間後の純水中へのリン溶出量を示している。

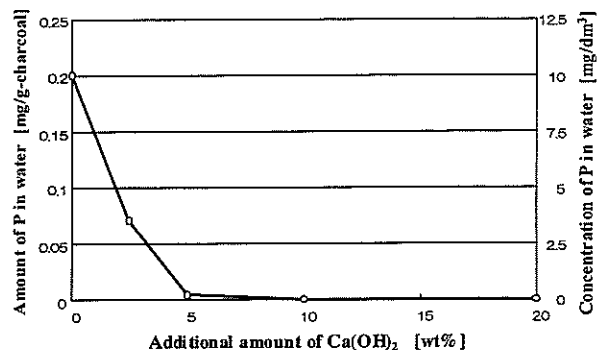


Fig.6-10 Effect of addition of Ca(OH)₂ on amount of P dissolved in purified water

乾燥ビール粕に対して 5wt%の水酸化カルシウムを添加したときのリンの溶出量は、水酸化カルシウム無添加の場合の 50 分の 1 となり、10wt%以上の水酸化カルシウムの添加でリンの溶出が認められなくなる。ビール粕中のリンを化学的に固定化して、リンの溶出を防ぐために必要な水酸化カルシウムの添加量は 5~10wt%の間に存在する。

水酸化カルシウム無添加、2.5wt%添加および 20wt%添加ビール粕炭の X線回折結果を Fig.6-11 に示す。水酸化カルシウム無添加および 2.5wt%添加時には、炭化物特有の非晶質のブロードな回折ピークが見られる。水酸化カルシウムを 2.5wt%添加したビール粕成形炭には、回折強度は小さいが炭酸カルシウムおよびリン酸カルシウムに起因するピークが存在する。水酸化カルシウムを 20wt%添加したビール粕成形炭の表面には、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムおよび酸化カルシウムに起因する強い回折ピークが見られる。

水酸化カルシウムを添加した成形炭（リン固定炭 A）を純水に浸漬したところ、pH は 9 以上となった。水酸化カルシウムは 853K で酸化カルシウムに変化する⁷⁾。炭化は約 973K~1073K の温度で行われるため、余剰分の水酸化カルシウムが炭化時に酸化カルシウムに変化し、それが純水への浸漬時に水に溶けてアルカリ性の水酸化カルシウム Ca(OH)₂ を生成したものと考えられる。

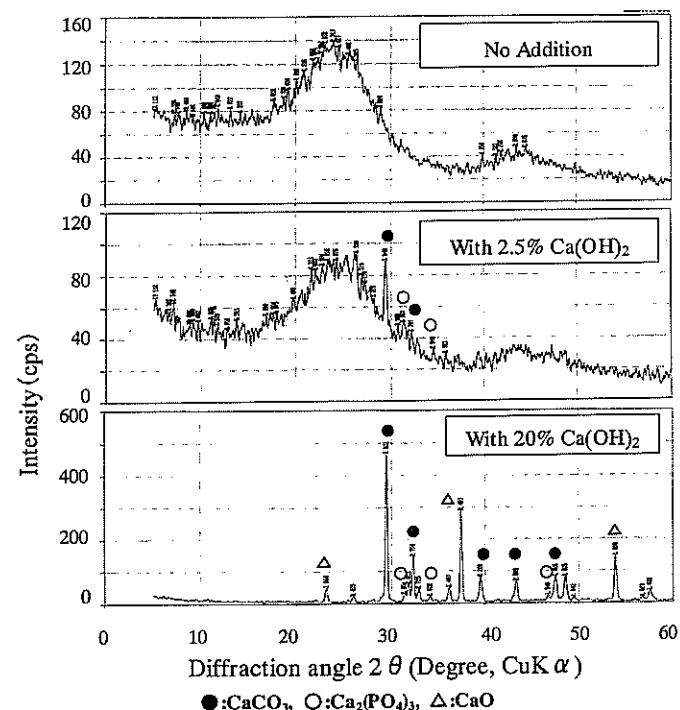


Fig.6-11 X-ray diffraction patterns of charcoal bricks made from spent grain without Ca(OH)₂ and with 2.5%, 20% Ca(OH)₂

含有リンの当量以上の水酸化カルシウムを添加した場合、あるいはリンと水酸化カルシウムの接触が不十分な場合、この成形炭で処理した処理水の pH は上昇することが考えられるため、注意深くその添加量や添加方法を決定する必要がある。

6.3.6 炭酸カルシウム添加によるリンの溶出制御

炭酸カルシウムを添加した成形炭（リン固定炭 B）をカラムに充填し、純水を通水した時の pH 変化を Fig.6-12 に、リン濃度の変化を Fig.6-13 に示す。pH は炭酸カルシウム添加率に関わらず、環境基準 6.5~8.5 の範囲に入っている。

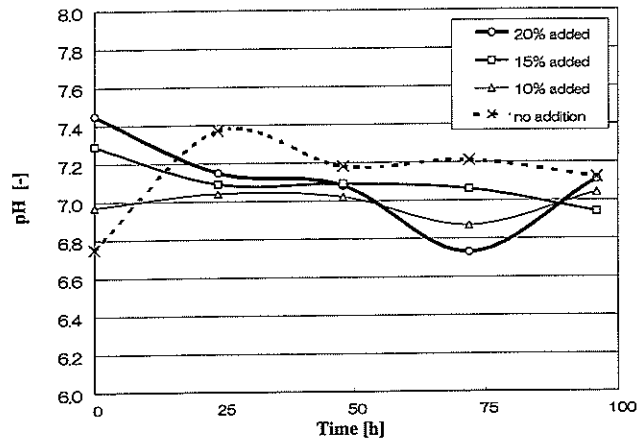


Fig.6-12 Effect of addition of CaCO₃ on pH change in effluent

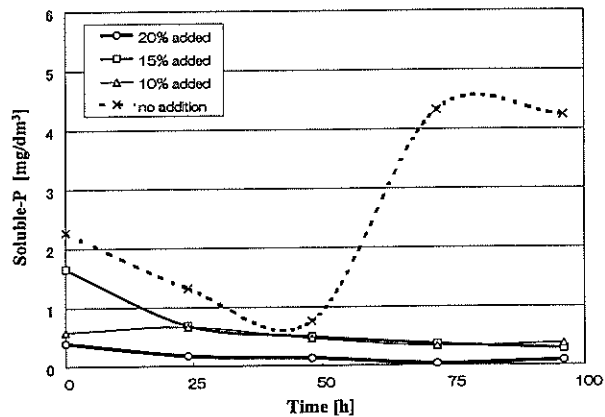


Fig.6-13 Effect of addition of CaCO₃ on soluble-P change

炭酸カルシウム無添加のビール粕成形炭による処理水の場合は、初期のリン濃度が 2.27mg/dm³であるのに対し、炭酸カルシウム 20wt%を添加したリン固定炭Bを用いた場合にはリン濃度は 0.39mg/dm³となり、約 83%のリンの溶出防止が可能であった。リンの溶出は、乾燥ビール粕に対して 20wt%の炭酸カルシウムを添加することにより、霞ヶ浦のリン濃度の平均値 0.1mg/dm³(平成

10年平均値⁹⁾程度に抑えられることがわかった。リン固定炭B処理水のリン濃度は通水期間が延びるほど低下する傾向にあり、リン固定炭Bは使用前の水洗処理によって更に処理水のリン濃度を下げることができるのではないかと期待される。炭酸カルシウムの分解温度は 1171K であり、溶解度は 1.4~1.5wt%と小さい¹⁰⁾ので、炭化処理で加熱しても化学的に安定しているものと考えられる。炭酸カルシウムは珊瑚など様々な海洋生物体にも含まれている。生体への親和性も高いので、リン固定化のために添加する物質として適切であると思われる。

6.4 結言

ビール粕成形炭の水質浄化特性を検討するために、ビール粕成形炭(塩酸処理炭、低温炭および高温炭)とマレーシア産木炭をカラムに充填し、霞ヶ浦の湖水を通水して、処理水中の有機物量および窒素量を測定する試験を行った。ビール粕に由来する成形炭中のリンの溶出を制御するために、リンの化学的固定化を試みた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) ビール粕成形炭(高温炭)およびマレーシア産木炭は、水質浄化のための微生物担体として使用した場合、溶存有機物量および溶存窒素量を低下させる機能を持ち、両者の水質浄化性能はほぼ同等であった。
- 2) 成形工程で乾燥ビール粕に対して約 10wt%の水酸化カルシウムを添加すると、ビール粕中のリンはリン酸カルシウムとして固定化される。しかし、水に浸漬した場合に pH の上昇が認められ、水酸化カルシウムはこの目的の添加剤として適切ではない。
- 3) 成形工程で乾燥ビール粕に対して約 20wt%の炭酸カルシウムを添加すると、添加しなかった場合に比べて処理水のリン濃度は約 80%低減する。処理水の pH の上昇はみられない。ビール粕を炭化して水質浄化材として用いる場合に、炭酸カルシウムの添加は有効であると考えられる。

- 1) 農林水産省ホームページ <http://www.maff.go.jp/www/info/bun05.html>
(2003)
- 2) 熊谷公基;高崎経済大学・大島ゼミ環境経済学ホームページ,
<http://www.ne.jp/asahi/kankyoooshima-semi/homepage/main.htm>
(2002)
- 3) 岡本裕行, 佐藤清仁, 八木紀依, 井上雅夫, 山崎秀一, 石田清治, 芝田準次; “ビール粕を原料とする成形炭の製造装置の開発”, 化学工学論文集, Vol. 28, No. 2, pp. 137-142 (2002)
- 4) 岡本裕行, 八木紀依, 井上雅夫, 山崎秀一, 石田清治, 林浩志, 塩野貴史, 常田聡, 平田彰, 山本秀樹, 芝田準次; ビール粕を原料とする成形炭の水質浄化特性: 環境資源工学, Vol. 50, No. 4, 掲載決定 (2003)
- 5) 安部賢策・柘植和夫・荒木治彦; 用水と廃水, Vol. 40, No. 12, pp. 1076-1084 (1998)
- 6) 藤田重文・田原浩一・吉田五一; 化学装置機械実用ハンドブック, 初版, pp. 128 (1967)
- 7) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭; 化学辞典, pp. 703, 818 (1994)
- 8) 霞ヶ浦水質浄化プロジェクト; <http://www.i-step.org/kasumi/present/index.html> (2003)

本論文は、食品工業における有機性廃棄物のリサイクル技術開発の必要性に鑑みて、有機性廃棄物の一つであるビール粕の新規用途および工業利用の開発について化学工学的な検討を行ったものである。

有機性廃棄物の発生量は膨大で、我が国での年間発生量は1000万t以上にのぼるといわれている。その種類は、汚泥・おから・醤油粕・牡蠣ガラ・コーヒー粕・ジュース絞り粕、ビール粕など多岐にわたる。発生時に水分を含む場合が多く、迅速に処理をしなければ腐敗して臭気公害を発生する危険をはらんでいる。これらの有機性廃棄物の有効利用方法のほとんどは飼料化あるいは肥料化であり、安価で多量に消費することを前提としている。しかし、飼料化や肥料化は供給安定性や採算性という面で問題がある。飼料価格は海外の飼料相場や為替相場の影響を大きく受ける。肥料化のためには、発酵のための長い時間を要することから、加工や保管のために大規模な施設が必要となる。ビール粕の処理についても、このような問題を抱えている。

本研究で扱ったビール粕の新規用途および工業利用の開発においては、①安定した需要がある素材への変換方法と技術の開発および②高い付加価値を持つ機能性材料に変換する方法と技術の開発、という2つの方針で研究を行った。飼料化や肥料化よりも安定した需要や高い付加価値があるビール粕変換素材の開発と、変換に至る工学的プロセスの開発を目指した。①の方針に沿って、ビール粕から低コストで燃料を製造するいくつかのプロセスを検討し、そのコスト評価を行った。一方、②の方針の下に、ビール粕から機能性材料であるビール粕成形炭を製造する技術と成形炭の燃焼特性を評価する技術の開発を行い、得られた成形炭の用途について検討した。

第1章では、ビール粕とビール粕を有効利用する技術について述べ、この研究の背景と必要性について説明するとともに、ビール粕の新規用途開発の意義、本研究の方針について述べた。

第2章では、ビール粕を高温高圧下で水と反応させて、固体燃料および気体燃料に変換する熱化学的変換法について検討した。ニッケル触媒を用いた場合、メタン、水素、二酸化炭素を主成分とする気体燃料が主に得られた。アルカリ触媒を用いた場合、ビール粕から変換された主生成物は低発熱量約30MJ/kgを有するタ

ール状の固形物であった。しかし、この固形物は窒素含有量や粘性が高く、燃料として広く用いられている重油の代替としては問題があった。ガス化、液化等の熱化学的変換プロセスを組み合わせたビール粕燃料化処理システムの技術と経済性を検討した結果、ビール粕を脱水することなく、直接ニッケル触媒でガス化するシステムが最も有効であることがわかった。ビール粕をガス化して製造した燃料は、その組成から燃料電池に適した燃料であるということが明らかとなった。ビール粕の熱化学的変換に最適な触媒の選定と、固体と触媒を効率良く接触させる技術開発を行えば、ビール粕から製造したガスで発電しながら熱を回収できる、コージェネレーションシステムが可能となることを提案した。化石燃料の使用量削減により炭酸ガス排出抑制につながるだけでなく、工場のエネルギーコストの低減が期待できる。

第3章以降では、ビール粕を原料にした炭化物の製造技術を開発し、得られたビール粕成形炭の燃焼特性および物性評価やビール粕成形炭の用途について工学的な検討を行った結果について述べた。

第3章では、ビール粕成形炭の製造プロセスについて詳述した。ビール粕成形炭の製造プロセスは、高含水率の脱水ビール粕を熱風で乾燥させ、加熱と圧縮を同時に行いながらビール粕成形品を作成し、これを低酸素雰囲気下で炭化するものである。各工程の特徴と、熱収支やマテリアルバランスについて定量的に検討した。本研究で開発した乾燥技術、成形技術は既存技術の改良であるが、炭化技術としては新たに熱風循環式炭化法を開発した。本方法は、炭化時に発生する乾留ガスのエネルギーを利用して、高温のガスを炭化炉内に循環させることにより装置内部の温度を均一化しながら炭化を推進するという新しい技術である。ビール粕成形炭の寸法や精練度の測定を行い、統計的手法により評価して、この研究で開発した炭化物製造装置は炭化物の品質を安定化させることが可能であることを明らかにした。

第4章では、この研究で得たビール粕成形炭の種々の物性について検討した。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、オガ屑を原料とするオガ炭に比べて灰分量は極めて多い。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っていた。水酸化カルシウムをビール粕に添加して成形炭を製造すると、炭化物の比表面積が増加して、ビール粕成形炭の着火性および燃焼性が改善されることが明らかにされた。

第5章では、ビール粕成形炭を実際に燃料に利用する場合に近い条件で燃焼特性を評価することを目的として2種類の燃焼特性評価装置を試作し、燃焼特性が定量化できることを明確にした。燃焼速度測定装置は、燃料用炭の使用条件に近い条件で炭化物を燃焼させながら、その質量の経時変化を測定することにより、炭化物の燃焼特性を数値化するものである。一方、燃焼ガス温度測定装置は、燃料用炭の使用条件に近い条件で炭化物を燃焼させながら通気空気の出出口温度の経時変化を測定することにより、炭化物の燃焼特性を数値化するものである。消石灰を添加して燃焼特性を改善したビール粕成形炭と市販のオガ炭、備長炭について、これらの装置で燃焼特性を評価した。いずれの装置で評価しても、燃焼特性は備長炭が最も良く、燃焼特性を改良したビール粕成形炭とオガ炭は同等であるという結果を得た。これらの検討を通じて、ビール粕成形炭は木炭に比べて着火性や燃焼性に劣り、燃料として使用するには水酸化カルシウムなどの添加による比表面積の増加が必要であることを明らかにした。

第6章では、ビール粕成形炭を微生物担体として用いて水質の浄化の可能性について検討した。霞ヶ浦湖水のカラム浄化試験を行った結果、溶存有機物、溶存窒素に対してビール粕成形炭は木炭と同等の浄化能力を持つことがわかった。しかし、ビール粕成形炭には約2%の割合でリンが含まれており、水に浸漬したときに微量ではあるがその一部が溶出した。検討の結果、ビール粕の成形工程で炭酸カルシウムを添加したところ、ビール粕成形炭からのリンの溶出に対して大きな抑制効果があることが明らかとなった。成形炭に含まれているリンは炭酸カルシウムと結合して、難溶性のリン酸カルシウムとして固定化できることを示した。ビール粕成形炭は木炭と比較してより硬く磨耗が少なく比重が大きいため、リン溶出を制御した上で用いれば、公共水域の水質浄化用の微生物担体として使用できる可能性があることを明らかにした。

以上述べてきたように、本研究の成果は単にビール粕の新規用途の実用化および関連する成形・炭化装置や燃焼特性評価装置の開発だけではなく、間伐材や食品残渣などの有機性廃棄物の有効活用に適用可能な単位操作技術の発展に大きく貢献するものである。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々の御支援と御協力を頂きました。

本論文作成、学会報告にあたりまして、懇切丁寧なる御指導を頂きました関西大学工学部化学工学科教授 芝田準次博士に深く感謝し、謹んで御礼を申し上げます。

様々な御助言や御指導を頂きました関西大学工学部化学工学科助教授 山本秀樹博士、関西大学工学部化学工学科助手 村山憲弘博士に心より御礼申し上げます。

本論文作成の機会を与您いただき、ご配慮とご支援を賜ったアサヒビール(株)相談役 瀬戸雄三氏、副社長 旭興一氏、専務取締役 小倉貞勇氏、R&D本部長 吉岡信一氏、R&D副本部長 木下宗茂氏、未来技術研究所長 池田満雄氏に衷心より御礼申し上げます。

アサヒフード&ヘルスケア(株)副社長高井紘一朗氏(元アサヒビール(株)専務取締役)、日本ナショナル製缶(株)社長山中康生氏、同常務取締役貞苅陽二郎氏(共に元アサヒビール(株)生産技術研究所長)、アサヒビール(株)効率化推進部長 折田房治氏には、本研究成果を事業化へ導いて下さいました。深く感謝申し上げます。

アサヒビール(株)SCM本部長 川村光氏(元アサヒビール(株)生産技術研究所長)には、本研究テーマ開始を指示いただき、研究基盤の整備に御尽力頂きました。ありがとうございました。

そして、本研究成果を生かした事業化に共に取り組んでいる「MCプロジェクト」のみなさん、独立行政法人産業技術総合研究所バイオマングループ、早稲田大学理工学部、南部川村森林組合、農事法人オーキッド向島、(有)榎山農園、アサヒビール(株)未来技術研究所の皆様には数々の御協力、激励を頂きました。篤く御礼申し上げます。

最後に、研究を応援してくれた家族に感謝します。

2003年11月1日

岡本裕行

研究業績

学術論文

- 1) 高温高圧処理によるビール粕の燃料化：化学工学論文集, Vol.25, No.1, pp. 73-78 (1999)
- 2) ビール粕炭化物の物性と燃焼特性：資源と素材, Vol.117, No.7, pp.587-590 (2001)
- 3) ビール粕を原料とする成形炭の製造装置の開発：化学工学論文集, Vol.28, No.2, pp.137-142 (2002)
- 4) 炭化物の燃焼特性の簡便評価法について：化学工学論文集, Vol.29, No.3, pp. 466-470 (1999)
- 5) ビール粕成形炭の水質浄化用途の検討：環境資源工学, Vol.50, No.4 (2003) 掲載決定

公開特許公報

- 1) ビール粕からの気体燃料の製造方法, 特開平 11-286691
- 2) ビール粕炭化用成型装置, 特開 2000-33496
- 3) 固形燃料の燃焼度の評価方法及び評価装置, 特開 2001-159629
- 4) 被炭化物の支持トレイ, 特開 2001-200267
- 5) ビール粕の炭化処理システム, 特開 2001-240864
- 6) ビール粕の乾燥処理システム, 特開 2001-241848
- 7) 芳香発散装置及び芳香を発散させる方法, 特開 2002-35103
- 8) 押出成形品の切断・搬送装置, 特開 2002-103416
- 9) 園芸作物の植え込み材及びこの植え込み材に植えられた園芸植物の入った園芸栽培用容器, 特開 2002-233237
- 10) ビール粕成形炭からなる水質浄化材, 特開 2003-39085
- 11) ビール粕成形炭のリン溶出防止処理法、リン溶出防止処理されたビール粕成形炭、及び該ビール粕成形炭からなる水質浄化材, 特開 2003-41259

特許出願

1) 木材や有機性廃棄物を素材とする炭の製造システムと製造方法，特願 2002

-154909

2) 養液栽培方法及び養液栽培装置，特願 2002-197371

3) 養液栽培用栽培ベッド，特願 2002-204466

4) 成形炭を利用した水槽浄化装置，特願 2002-347447

5) 養液栽培用培地，特願 2003-001996

