

ビール粕を原料とする成形炭の水質浄化特性

岡 本 裕 行*・八 木 紀 依*
井 上 雅 夫**・山 崎 秀 一**
石 田 清 治**・芝 田 隼 次***
山 本 秀 樹***・林 浩 志****
塩 野 貴 史****・常 田 聡****
平 田 彰****

Water Purification Properties of Charcoal Bricks Made from Beer Lees

Hiroyuki OKAMOTO, Norie YAGI
Masao INOUE, Shuichi YAMASAKI
Seiji ISHIDA, Junji SHIBATA
Hideki YAMAMOTO, Hiroshi HAYASHI
Takashi SHIONO, Satoshi TUNEDA
and Akira HIRATA

The charcoal brick made from beer lees (CBBL) was investigated as the material for purification of lake water. The beer lees containing 67wt% water were first dried and then the dried beer lees were pressed at high temperature and pressure to make beer lees brick without any binder. The beer lees brick was carbonized in a low oxygen atmosphere to produce charcoal brick.

The CBBL is useful for the carrier of microorganisms and it is possible to reduce soluble organisms and soluble nitrogen as same as charcoal. The CBBL contains phosphorus at the ratio of about 2wt%, which is soluble in water. The addition of 20wt% CaCO₃ to the dried beer lees in the pressing process is beneficial to prevent solubilization of phosphorus in the CBBL. The CBBL does not have a weak point that it is abased in the purification column compared with the charcoal used in usual water purification.

1. 緒 言

ビール工場では、大麦の殻皮を主体としたビール粕が仕込工程（糖化工程）より排出されており、その量は平成14年度には国内全体で年間約73万ton（含水率80%相当）に達したと推定される。ビール工場のゼロエミッションを推進し、安定したビール生産を保証するために

は、ビール粕の有効利用の多様化が望まれる。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。その他、紙の原料としての利用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⁾などが試みられている。

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

* アサヒビール(株) R & D 本部

** 新日本空調(株)技術本部

*** 関西大学工学部化学工学科

**** 早稲田大学理工学部応用化学科

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⁵⁾。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⁶⁾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。

2. 実 験

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. 1 に示されるような方法で製造した。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 50 mm、長さ 400 mm 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⁹⁾。

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 1 mol/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 1073 K とした。一方、原料の前処理を行わずに乾燥成形して、873 K で炭化した炭化物（低温炭）、1073 K 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

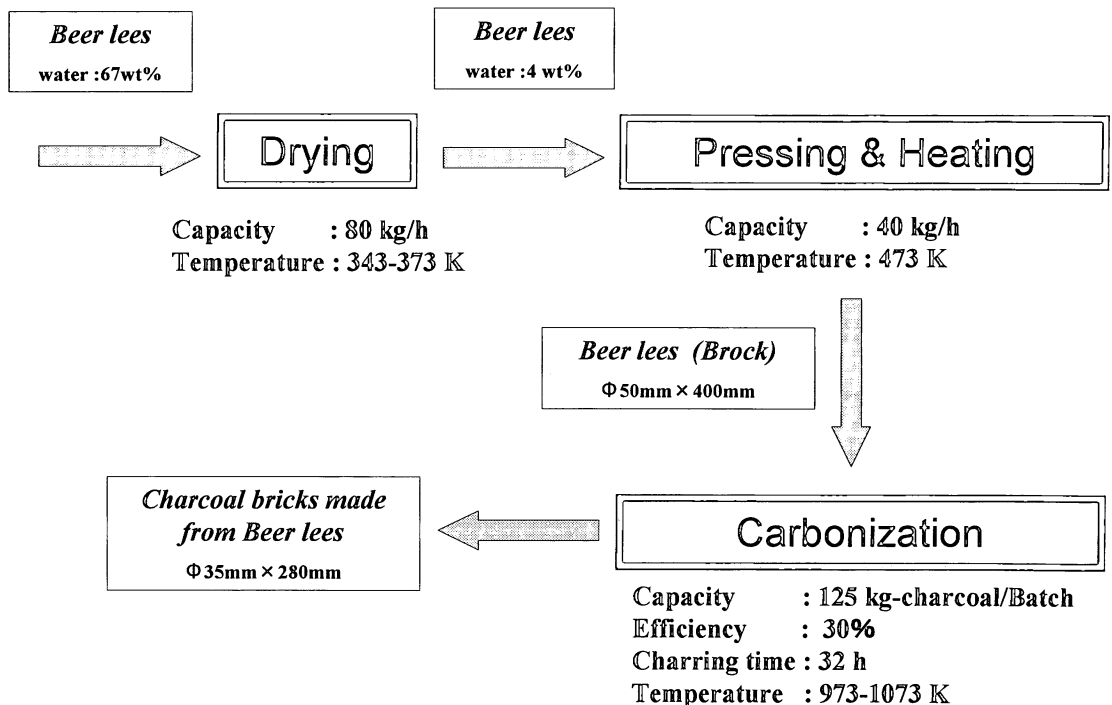


Fig. 1 Production process of charcoal bricks made from beer lees

Table 1 Physical properties of charcoals used in this experiment

		Beer lees charcoal charred at 1073 K	Beer lees charcoal charred at 873 K	Beer lees charcoal charred at 1073 K (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

浄化装置 (㈱東洋エコリサーチ) 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⁷⁾。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 1に示されている。

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。

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. 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。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の流速で上向流で通液し、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、

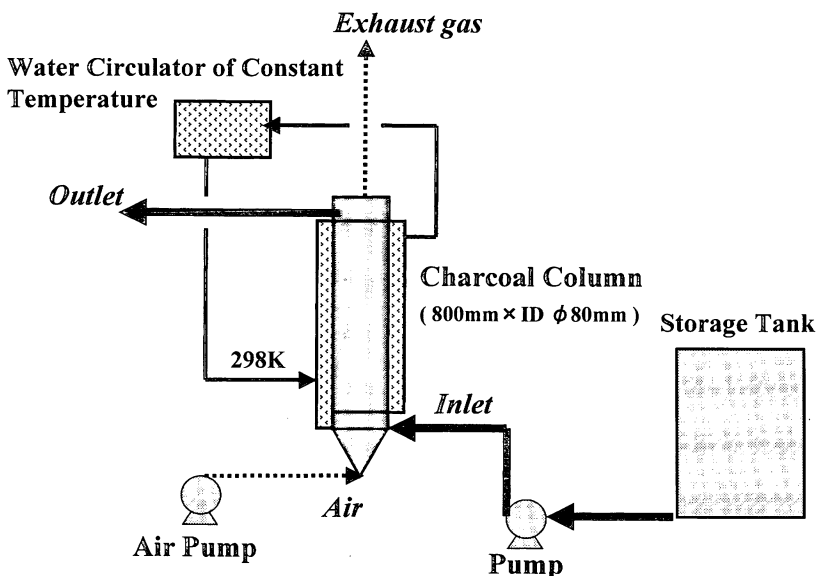


Fig. 2 Experimental apparatus for water purification

ジャケット内には 298 K 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ので⁸⁾、カラムの直径を考慮して粉碎後の炭化物の直径を $-19\text{mm} \sim +9.5\text{mm}$ とした。カラムの総容積は約 $4,000\text{cm}^3$ 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 $100 \sim 200\text{cm}^3/\text{min}$ 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 $4\text{cm}^3/\text{min}$ 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。

2.3 水酸化カルシウム添加によるリンの溶出制御

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、水酸化カルシウムを添加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リン固定炭 A を調製した。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 1073 K 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 100cm^3 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。

2.4 炭酸カルシウムの添加によるリンの溶出制御

2.3 と同様の目的で、ビール粕中のリンを難溶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ためにカルシウム源として、炭酸カルシウムを添加した成形炭（リン固定炭 B）を調製した。

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% として調製した成形炭（リン固定炭 B）を作成した。リン固定炭 B は、リン固定炭 A と同様の方法で調製した。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㈱）を用いて粉碎し、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 $330\mu\text{m}$ であった。

リン固定炭 B とビール粕成形炭の各 800cm^3 を、Fig. 3 に示すカラムにそれぞれ充填し、純水を $6.5\text{cm}^3/\text{min}$ 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。

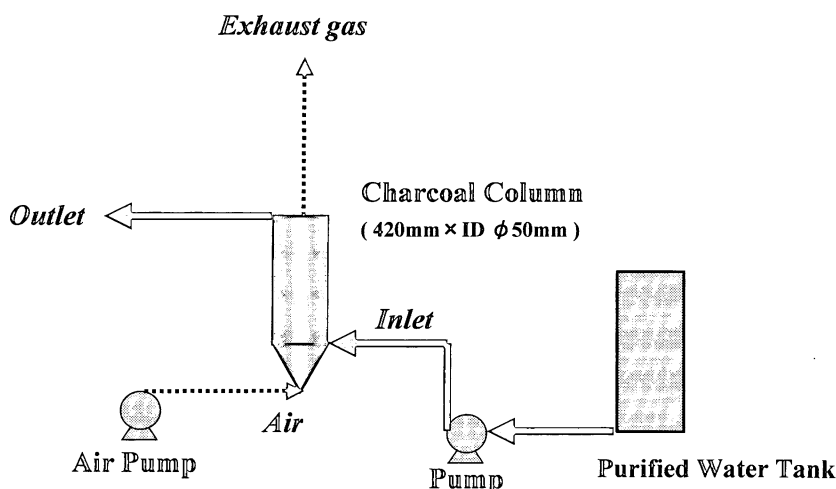


Fig. 3 Experimental apparatus for water purification

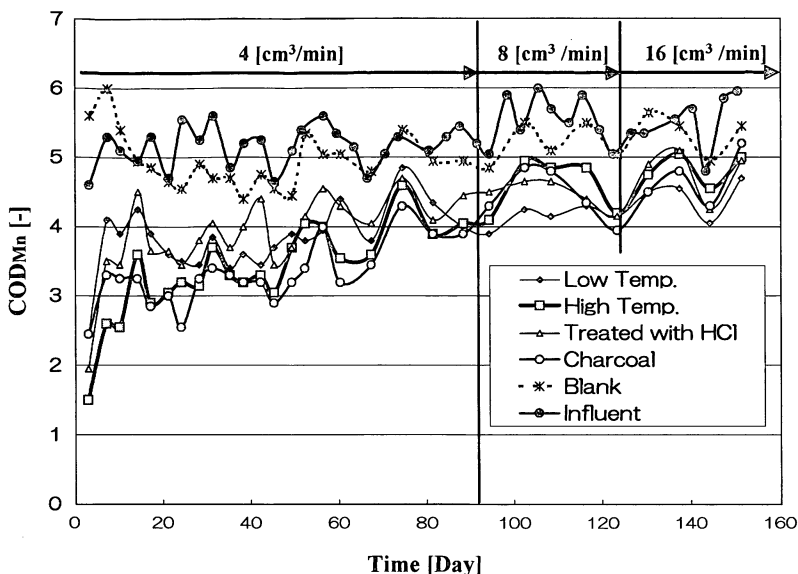


Fig. 4 CODMn change in influent and effluent as a function of time

3. 実験結果および考察

3.1 溶存有機物の除去特性

先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. 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。高温炭とマレーシア産木炭との間には、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、滞留時間がいくらか長いにも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. 4 のように通水量を $4\text{ cm}^3/\text{min}$ 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。

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. 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ブランク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。Table 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 $4\text{ cm}^3/\text{min}$ 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 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性窒素や亜硝酸性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性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性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、通液 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。

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. 7 に示した。縦軸にリン濃度

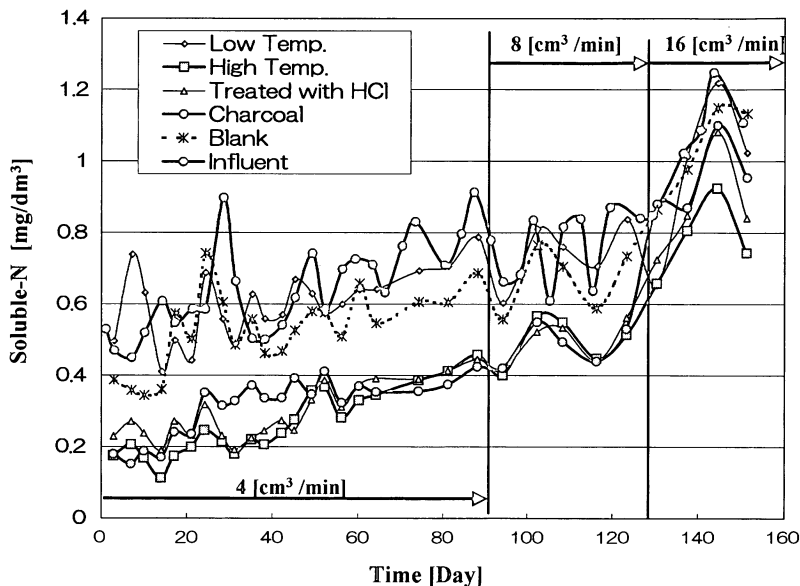


Fig. 5 Soluble-N change in influent and effluent as a function of time

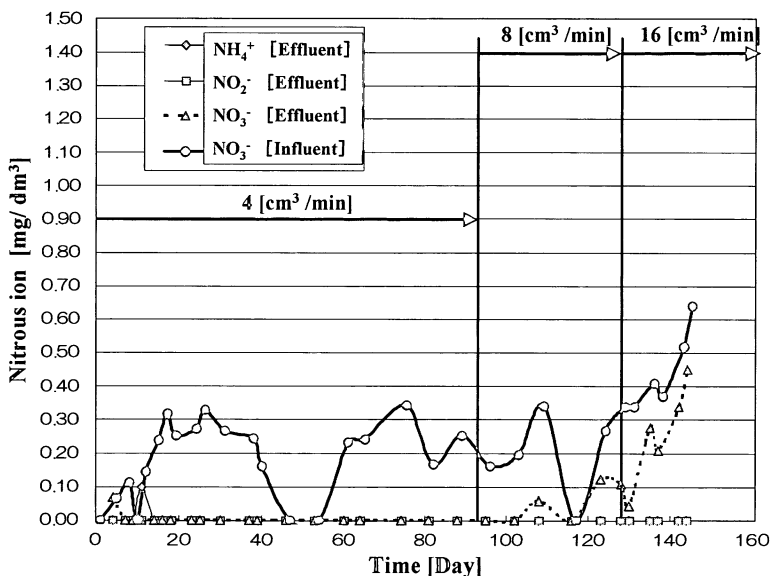


Fig. 6 Nitrous ion change in influent and effluent as a function of time

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 3.5 ppm, 通水期間 20~90 日の平均で約 2 ppm, 通水期間 90 日~150 日の平均で約 0.5 ppm 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。

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

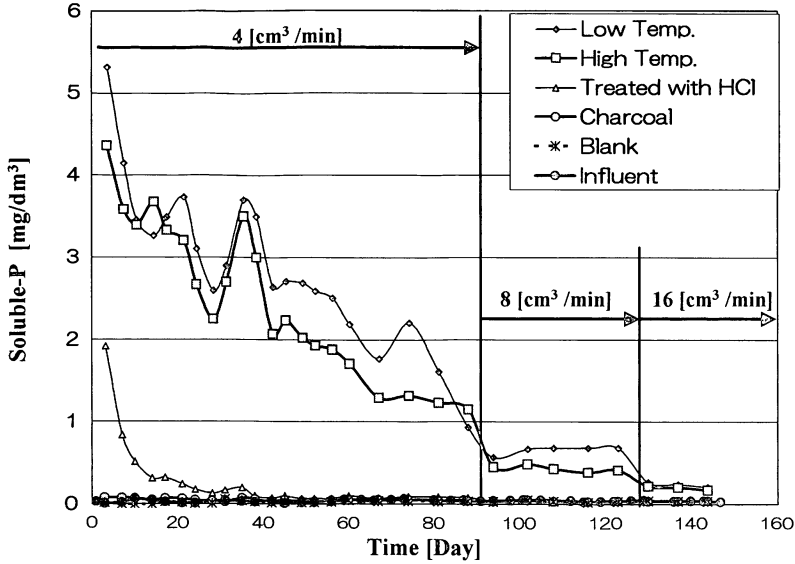


Fig. 7 Soluble-P change in influent and effluent as a function of time

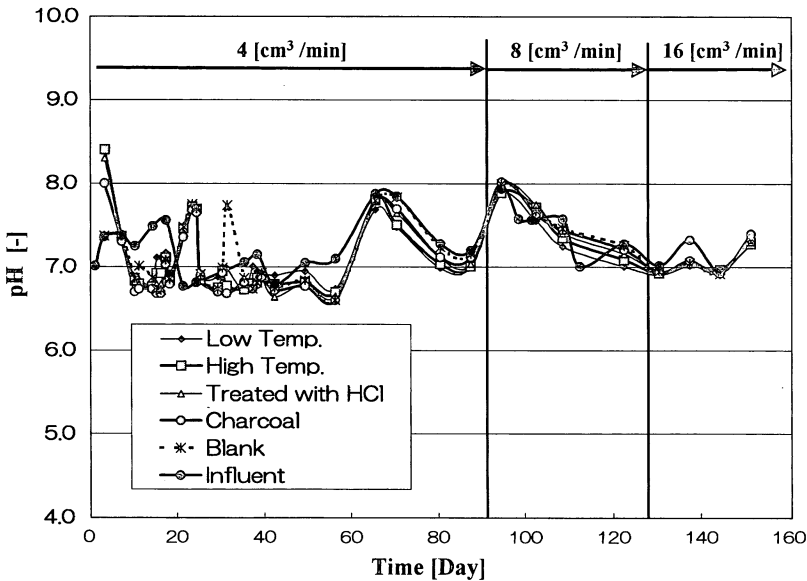


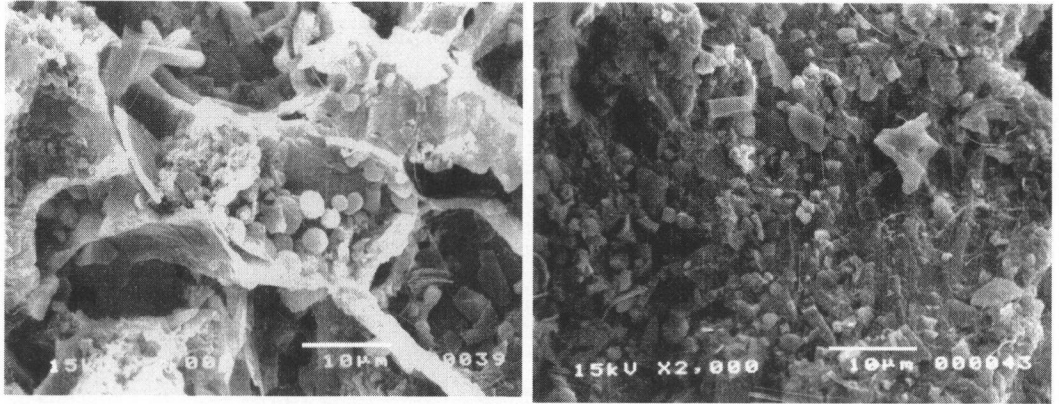
Fig. 8 pH change in influent and effluent as a function of time

時変化を Fig. 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。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. 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。

3.5 水酸化カルシウム添加によるリンの溶出制御

Fig. 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。乾燥ビール粕に対して



Charcoal for water treatment

Charcoal bricks made from beer lees at 1073K

Fig. 9 SEM photographs of charcoals after water treatment test

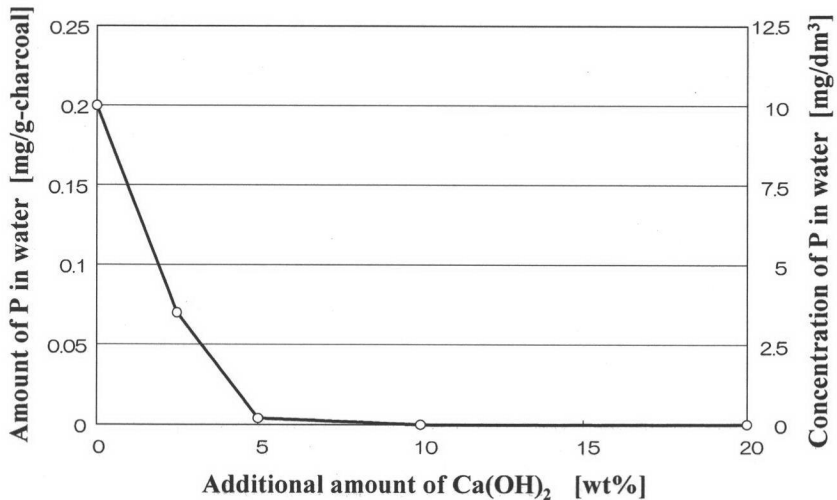


Fig. 10 Effect of addition of Ca(OH)₂ on amount of P dissolved in purified water

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. 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 853 K で酸化カルシウムに変化する⁹⁾。炭化は約 973 K ～ 1073 K 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。含有リンの当量以上の水酸化カルシウムを添加した場

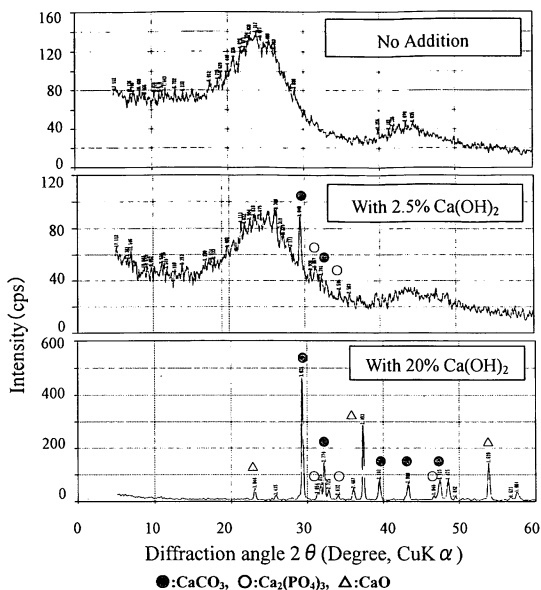


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of charcoal bricks made from beer lees without $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and with 2.5%, 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$

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を決定する必要がある。

3.6 炭酸カルシウムの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. 12 に、リン濃度の変化を Fig. 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。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 2.27 mg/l 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 0.39 mg/l 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 0.1 mg/l（平成 10 年平均値¹⁰⁾）程度に防止できることがわかった。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 1171 K であり、溶解度は 1.4～1.5wt% と小さいので⁹⁾、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。

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

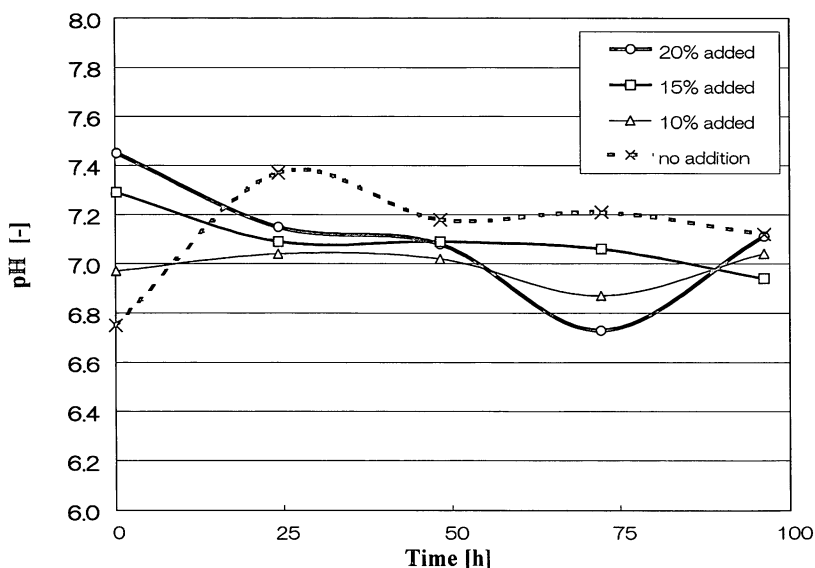


Fig. 12 Effect of addition of CaCO_3 on pH change in effluent

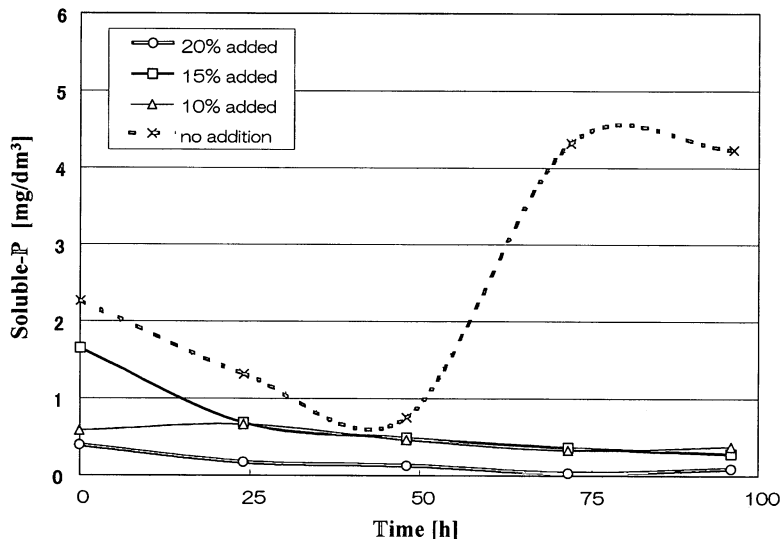


Fig. 13 Effect of addition of CaCO_3 on Soluble-P change in effluent

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。

謝 辞

本研究にあたって、木炭浄化装置用木炭の提供に御協力戴いた(株)東洋エコリサーチの安部賢策氏、原水の取水に関して御協力頂いた茨城県企業局阿見浄水場の小松崎

茂場長並びに寺門芳春次長に深く感謝致します。

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, 32, pp.356-360 (1994)
- 2) U. Behmel 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, 28, pp.61-69 (1996)
- 4) 石脇尚武：Development of High Value Uses of Spent Grain by Fractionation Technology, Technical Quarterly, 37, pp.261-265 (2000)
- 5) 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/kankyo/ooshimasemi/homepage/main.htm> (2002)
- 6) 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, 28, 2, pp.137-142 (2002)
- 7) 安部賢策, 柘植和夫, 荒木治彦：用水と廃水, 40, pp.1076-1084 (1998)
- 8) 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)
- 9) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭：化学辞典, pp.703, 818 (1994)
- 10) 霞ヶ浦水質浄化プロジェクト：<http://www.i-step.org/kasumi/present/index.htm> (2003)