

燃焼処理したコーヒー豆滓の硝酸イオン吸着能

田中 孝国^{*1}, 伊豫部 康大^{*2}, 田中 葵希子^{*2}, 川越大輔^{*3}, 出川強志^{*4}

The adsorption ability of nitrate ion by coffee beans dreg after combustion treatment

Takakuni TANAKA, Yasuhiro IYOBE, Akiko TANAKA,
Daisuke KAWAGOE and Tsuyoshi DEGAWA

Waste coffee beans dregs (coffee grounds) have various recycling methods such as adsorption. In order to reduce and recycle coffee grounds, we try to combust coffee dregs and estimate adsorption experiment of nitrate ion-containing aqueous solution. It was shown that adsorption capacity was 735 [mg/g], and the adsorption data obtained from experiments were well-fitted to Langmuir isotherms. Sieved dregs show 46% by 500-1000 [μm] particles. All data suggested the chemical adsorption type of the nitrate ion and supported a result of non-combusted coffee dregs of the previous report.

KEYWORDS : Adsorption, Coffee beans dreg, nitrate ion, combustion ash

1. まえがき

ファミリーレストランやコンビニエンスストアなどから大量に排出されているコーヒー豆滓は、コーヒーの生豆を焼成(焙煎)後、粉碎(ミル)、熱水抽出した後の残渣である(以下、豆滓)。その年間排出量は推定で約 60 万トンとされている¹⁾。一定排出量の確保が可能な豆滓は、バイオマスとして有効であるとされ、環境問題の改善などを目標としたさまざまな再利用法の検討が行われている。最近の実用化例では、ドイツのベルリンに本拠を置く Kaffeeform 社による豆滓から作製したコーヒーカップがある。これは豆滓にバイオポリマー、デンプン、セルロース、木、天然樹脂、ロウや油

等を加えて、カップに成型した製品である。このカップは破損した後も回収して再成型可能であり、カーボンニュートラルであると紹介されている²⁾。日本では、ボイラーの燃焼時の助材としての利用が実施されている。バイオマスペレットとして、木質ペレットと同等以上の性能を示すことが報告されている³⁾。その他、メタン発酵させたバイオガスの回収⁴⁾や、キノコの培地としての利用⁵⁾などの例が報告されている。

豆滓の持つ基礎的な特性については、広い表面積と大きな細孔径容積に着目した吸着の研究(および応用)例が多く見られる。河原らは、病院における排泄臭軽減に豆滓を用いており、トイレに約 11 [g]、病院の個室に約 100 [g] 置くことで臭気低減につながったと報告している⁶⁾。また緒方らは、

*1 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: Tanakatakakuni@oyama-ct.ac.jp

*2 物質工学科 卒業生 (Graduates of Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering)

*3 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering)

*4 技術室 (Technical Office)

豆滓の構造に着目し、豆滓の乾燥および焼成を行い、イオンの吸着 実験を行った。その結果、吸着能には比表面積や 細孔径が重要であること、Freundlich および Langmuir 式に適合したイオン吸着機構を示すことを報告している⁷⁾。その一方で野地らは、抽出前のミル粉碎直後のコーヒー粉末を用い、種々の金属を含んだ水溶液と接触させて金属吸着除去実験を行ったところ、竹炭粉末より吸着能が優れた結果を得ている。その理由として(おそらく実験中に粉末から滲出した)クロロゲン酸やその他の含有成分によるコーヒー成分との吸着と細孔径による吸着が両方起こる可能性を報告している⁸⁾。以上の報告より、豆滓は物理的および化学的な吸着能を持っており、その表面や細孔はカフェインやクロロゲン酸を主体としたさまざまな成分で覆われており、それらが豆滓の表面積を狭めているとされている。これらの成分の大部分は焙煎後にコーヒー豆の内部から溶出した脂質成分であり、細孔を吸着等により利用する場合、クロロホルムなどの溶剤により適宜除去する必要があることが示唆されている⁹⁾。

昨年我々は、コンビニエンスストアから排出された豆滓をそのまま用い、水中の硝酸イオンの吸着能の試験を実施した。同時に、ふるい分けを行い豆滓の粒径分布を確認した。その結果、コーヒー豆滓 1.0 [g] の示す硝酸イオンの最大吸着量 q_m は 68.0 [mg/g]であった。また、豆滓は Langmuir 吸着等温式に沿ったことから、硝酸イオンを化学吸着している可能性が示唆される結果を得た¹⁰⁾。

本報告では、豆滓の表面物質を燃焼処理により除去した場合の硝酸イオン吸着能について実験を実施した。そして燃焼豆滓の最大吸着量や吸着様式について検討を実施したので報告する。

2. 実験操作

2. 1 豆滓の燃焼

コンビニエンスストアから排出された豆滓を蒸発皿に入れ、乾燥機を用いて 40[°C]で 1 日に 1 回かき混ぜながら重量変化が無くなるまで 5 日間乾燥させた(重量変化 48[g]→40[g])。乾燥後、室温のデシケーター内で保存した。続いて、この豆滓を電気炉(FUW210PA, ADVANTEC)により約 800°C 窒素雰囲気下(200[cm³/min]), 1.0[h]の条件で燃焼処理を行った⁷⁾。燃焼処理後の豆滓(以降、燃焼豆

滓)は室温のデシケーター内で保存した。

2. 2 硝酸イオン吸着実験

100 [mL] 三角フラスコに燃焼豆滓を 0.1 [g] 入れ、初期濃度が 9600[mg/L]の硝酸カリウム水溶液を 600-9600 [mg/L] (600, 1200, 2400, 9600) に調整し、10 [mL] 加えた。続いて、それぞれの条件の 100 [mL] 三角フラスコを振とう機に設置し、120 分間の振とう吸着実験をおこなった。振とう機は 100 [rpm/min] の速さで稼働させた。30[min]毎に設置したフラスコを取り出し、硝酸イオン濃度を測定した。硝酸イオン濃度は JIS 法に準じた定量分析を行った¹¹⁾。該当の水溶液に、硝酸試薬 Nitra Ver®5 (以下、硝酸試薬) を加えてよく振ったのち 5 分間静置し、その後 HACH 社の水質分析計 (DR-900)を用いて燃焼豆滓の硝酸イオンに対する吸着能を分析した。

2. 3 燃焼豆滓のふるい分け及び吸着実験

燃焼豆滓をふるい振とう機を用いて同様の条件でふるい分けを行った。ふるいは 250-2000 [μm] (250,300,500,1000,1400,2000) を使用した。ふるい分けを行った燃焼豆滓は粒径ごとに分け、デシケーター内で保存した。次に、100 [mL] 三角フラスコに豆滓を 0.1 [g] 入れ、2.2 と同様の条件で吸着実験を実施した。

2. 4 燃焼豆滓の表面観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、粒径 300-1000[μm](300-500,500-1000,1000 以上)の燃焼処理を行っていない豆滓と燃焼処理を行った豆滓を使用し、それぞれの豆滓に対して 750 倍で観察し、表面状態の比較を実施した。

3. 結果と考察

3. 1 豆滓の燃焼の重量変化

乾燥させた豆滓 35[g]を用いて燃焼処理を行った結果、燃焼豆滓の質量は 1.0[g]となり、約 98% の重量減少が見られた。燃焼豆滓は、黒色・灰色・白色の微粉末で見た目上構成されていた。同条件で緒方らは初期重量の約 75%減⁷⁾、中川らは初期

重量の 75-80%減であると同時に色の変化は見られないこと¹²⁾を報告している。本研究では、既報告と比較すると大幅な重量減少が起きていることから、豆滓焼成処理ではなく、酸素混入による豆滓燃焼処理が進行したことが示唆された。

3. 2 燃焼豆滓の硝酸イオン吸着能

図1に示した縦軸 C/C_0 は、 C を測定時の濃度 [mg/L], C_0 を初濃度 [mg/L] としている。90 [min] 以降は吸着量に変化が見られなくなったことから、90 [min] 以降を平衡状態とした。実験開始から 30 [min] までに強い吸着が確認され、初濃度の約 50 [%] であった。平衡時の吸着量においては燃焼処理を行っていない豆滓¹⁰⁾と比較すると、約 1.4 倍上昇していることが確認された。

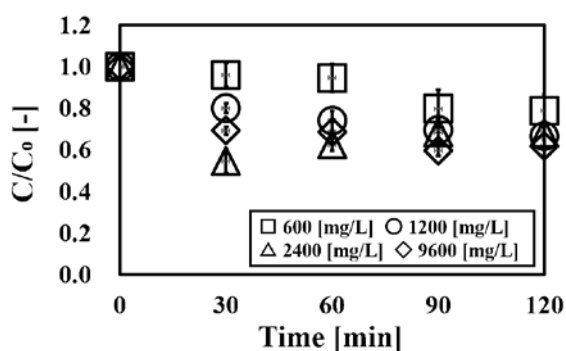


図1 硝酸イオン濃度と吸着量の関係
(Samples=3)

続いて、Langmuir の式(1)を用い、Langmuir プロットを作成した(図2)¹³⁾。このグラフから得られた切片より、豆滓 1.0 [g] の示す最大吸着量 q_m は 735 [mg/g] という値を示した。燃焼処理を行っていない豆滓 1.0 [g] の最大吸着量 q_m は 68.0 [mg/g]¹⁰⁾と比較すると、最大吸着量が約 11 倍に増加することが判明した。

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K} \quad \cdot \cdot (1)$$

C_e : 平衡濃度 [mg/L], q_e : 吸着量 [mg/g],
 q_m : 最大吸着量 [mg/g], K : 吸着平衡定数 [g/L]

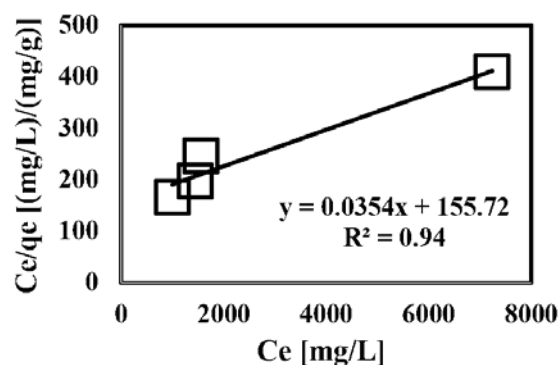


図2 Langmuir プロット

続いて、Freundlich の式 (2)による解析を試みた(図3)¹⁴⁾。Freundlich の式は、液相における吸着に適合する系が多いとされている。Freundlich 式により無次元定数 u を算出することで、その吸着剤がどの吸着等温線の形をとるかを示し、I~III 型に分けられる。図3から u を求めた結果、 $u = 4.4$ ($u > 1.0$ であるため I 型)となった。従って、燃焼豆滓は通常の吸着剤と同様に、吸着剤表面と吸着物質間に吸着を促進させる引力が働いていることが判明した。

$$\text{Freundlich} \quad \ln q_e = \ln a + (1/u) \ln C_e \quad \cdot \cdot (2)$$

C_e : 平衡濃度 [mg/L], q_e : 吸着量 [mg/g],
 q_m : 最大吸着量 [mg/g], K : 吸着平衡定数 [g/L]
 a, u : 無次元定数 [-]

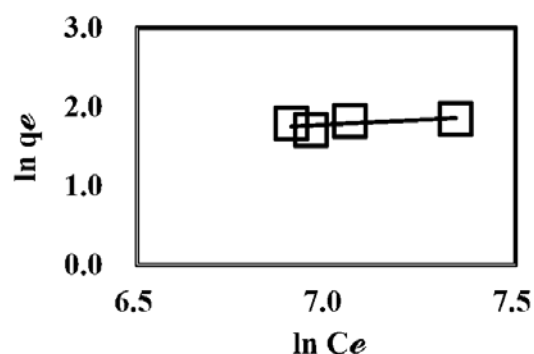


図3 Freundlich プロット

3. 3 ふるい分けした燃焼豆滓の硝酸イオン吸着能

燃焼豆滓 5.0 [g]を用いてふるい分けを行った結果、燃焼処理を行っていない豆滓と同様に¹⁰⁾、粒

径が 500-1000 [μm]の豆滓が最も多く含まれており、全体の約 46 [%] を占めていることが確認された(図 4)。また、粒径ごとに吸着量を測定したところ、燃焼豆滓においても燃焼処理を行っていない豆滓と同様に粒径が小さくなるにつれて吸着量が増加する傾向が見られた。吸着平衡が観察された 90 [min] のデータを表 1 にまとめた。

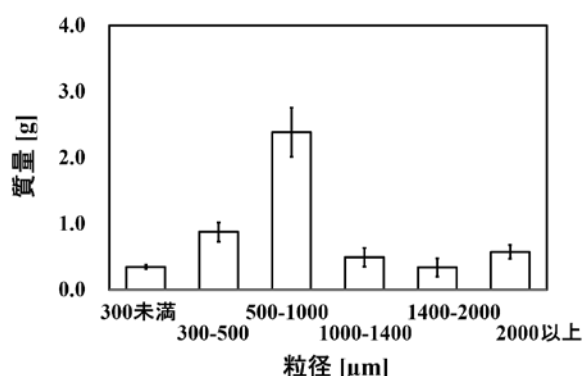


図 4 豆滓の粒径分布 (Samples=5)

表 1 粒径ごとの吸着量 (Samples=3)

NO ₃ ⁻ 濃度 [mg/L]	粒径 1000 μm 以上	粒径 1000-500 μm	粒径 500-300 μm
9600	18 $\pm$ 4.0	18 $\pm$ 3.7	22 $\pm$ 7.3
2400	6.4 $\pm$ 0.70	9.7 $\pm$ 1.7	9.0 $\pm$ 0.58
1200	4.8 $\pm$ 1.3	5.5 $\pm$ 0.34	5.1 $\pm$ 0.78

3. 4 燃焼の有無による豆滓表面の変化

図 5 および 6 の写真を比較すると、燃焼処理によってサイズの小さな孔が増加していることが確認された。サイズの小さな孔が増加した理由として、焼成/燃焼によって豆滓が活性炭に近い構造に変化したことが考えられた¹²⁾。

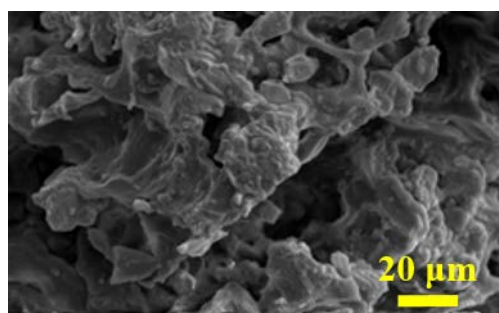


図5 粒径500-300 [μm]の豆滓

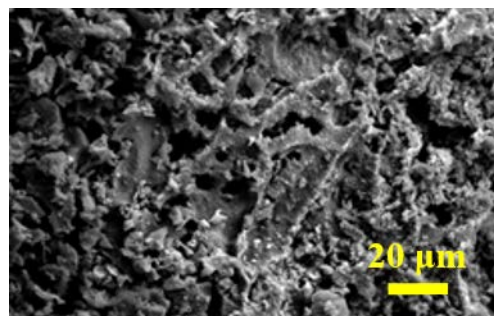


図 6 粒径 500-300 [μm]の焼成豆滓

4. あとがき

本研究では、燃焼処理をおこなったコンビニエンスストア排出の豆滓の硝酸イオン吸着能の検討を行った。その結果、燃焼豆滓の最大吸着量は 735 [mg/g] であり、化学吸着能を示すことが判明した。

参考文献

- 1) 藤原俊六郎：食品廃棄物・生ごみ堆肥化システムについて、食品廃棄物の再利用はどうしたらよいのかシンポジウム資料 p.11 (2001.11)
- 2) 例えば、以下のサイト (2020.05.30 参照)
<https://www.kaffeeform.com/de/shop>
http://www.spacejoy.tokyo/products/list.php?maker_id=53
- 3) 櫻川智史 他：コーヒー飲料残渣の利活用を目的とした燃料ペレットの開発，静岡県工業技術研究所研究報告，No.7，pp.1-5 (2015)
- 4) 渡辺航介 他：コーヒー滓の超高温可溶化および高温メタン発酵に及ぼすアルカリ剤および破碎処理の影響に関する研究，環境衛生工学研究，Vol.26，No.3，pp.77-80 (2012)
- 5) 竹本稔 他：コーヒー粕のキノコ栽培培地としての利用と廃培地の農業利用，神奈川県農業総合研究所研究報告，No.139，pp.13-19 (1999)
- 6) 河原菜央 他：排泄臭に対するコーヒー豆粕を用いた消臭効果，KKR 札幌医療センター医学雑誌，Vol.11，No.1，pp. 47-50 (2014)
- 7) 緒方文彦 他：コーヒー豆かす由来イオン交換能賦与炭素材料による硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの除去，表面科学，Vol.32，No.7，pp.461-466 (2011)
- 8) 野地美樹 他：コーヒー粉末による金属吸着，日本健康医学会雑誌，Vol.15，No.3，pp. 32-33 (2006)
- 9) 青山好男 他：コーヒー抽出カスの乾燥，炭化処理による有効利用，東洋食品工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書，No.20，pp.137-147 (1994)

- 10) 田中孝国 他：コンビニエンスストア排出コーヒー豆
滓の示す硝酸イオン吸着能に関する基礎検討，工業用水，
No.660, pp.77-80 (2020.05)
- 11) 並木博 編：「詳解 工場排水試験方法」，日本規格協会
(1986)
- 12) 中川究也 他：コーヒー抽出残渣の活性炭化，日本食品
工学会誌, Vol.2, No.4, pp.141-146 (2001)
- 13) 近藤精一 他：吸着の科学，丸善，pp.40-42 (2001)
- 14) 小野嘉夫 他：吸着の化学と応用，講談社，pp.19-68 (2003)

[受理年月日 2020年6月25日]