

資源循環型家畜屠体処理のプロセス構築

高橋潤一・梅津一孝・岸本 正・西崎邦夫・河端俊明¹・小林博史¹

帯広畜産大学畜産学部, 帯広市 080-8555

¹北海道開発局帯広開発建設部, 帯広市 080-8585

(2003. 2. 26 受付, 2003. 6. 12 受理)

要 約 BSE 感染に対して未検査の廃牛などから製造した肉骨粉を付加価値の高い炭化物とする製造方法について検討した。またリンを揮散性の物質として放散させることなく炭化して施肥効果をもたせると共に、さらに、比表面積を大きくして吸着剤としての効果を発現させるという2点を高付加価値化の条件とした。従来の嫌気性下の炭化処理では、リンは水素化物となって揮散し、また、比表面積の増加もほとんど見られなかった。そこで、炭化工程における酸化還元雰囲気を調整して、リンの揮散性化合物化を防止すると共に、酸化力が賦与された雰囲気による比表面積増加の効果を検討した。その結果、800°Cの炭化処理において、一時的に若干の空気(例えば10分間にわたり、窒素ガス対空気1:1の体積比)を加えて製造した炭化物は、空気を混入しないで製造したものに比べて、炭化物表面のリン濃度、および比表面積においてかなりの改善(上述の酸化雰囲気例ではリン濃度で約15%、比表面積において約50%の改善)が見られた。炭化雰囲気をモニタリングし、酸化還元性を調整することによって、吸着剤として使用でき、さらに、施肥効果を有する従来にはない複数の機能をもつ炭化物(骨炭)が製造できるものと考えられた。

日本畜産学会報, 74 (3) : 389-395, 2003

食品リサイクル法や家畜排泄物法などに見られるように畜産分野においても環境保全や資源リサイクルに重点を置いたシステムの構築が重要な課題となっている。また、二酸化炭素の排出を抑制する動きは既にエネルギー分野だけでなく、廃棄物処理の分野にも浸透しつつあり、単なる焼却処理という方法から、分別リサイクルという方法に転換する傾向にある。さらに窒素については気圏から水圏や地圏に過剰に取りこまれた分をもとの気圏に戻してバランスを取る方策やリンなど枯渇が危惧されている資源を回収、循環するシステムの構築も重要な課題となっている。

現在、病死など問題が有るとされる家畜屠体は焼却処分されるほか、一部は肉骨粉まで加工された後、焼却、セメントの原料などとして処分されている。これはBSE問題(八谷と金子2002)のために政府から肉骨粉などを飼料として使用するのを禁止する通達が出されたためである(北海道農政部, 肉骨粉等の飼料として使用禁止に関するパンフレット, 平成13年10月)。しかし、付加価値の高い再資源化方法という面から評価すると、発熱量やカルシウム成分量は、セメント原料とするのに十分であるとは言い難く、新たな用途開発が必要であると考えられている。肉骨粉の骨炭化はこの一つの候補ではあるが、従来の骨炭製造法では、付加価値を十分に高めるに

は至っていなかった。すなわち、嫌気性下、高温炭化によるリンなど肥料有効成分の揮散や活性炭としての不十分な賦活化処理のために、両用途に対して満足の行く特性が十分に引き出せずにいた。

原料中の窒素やリンは加熱によって揮散し易い成分であり、とくに空気を完全に遮断した嫌気性下では水素化物の形で放散し易いと考えられる。実際に空気を完全に遮断した炭化処理において、炭化物のリン含有量は肉骨粉のリン含有量から予想される値に対して、30%程度の低下が見られた。また、完全な嫌気下での炭化物の比表面積は100 m²/g以下(一般的な骨炭の比表面積は100 m²/g程度(架谷と黒田1988))であり、単なる完全密閉式の骨炭製造再資源化プロセスは改善の余地が大きいと考えられた。骨炭は水中のフッ素除去(架谷と黒田1988)にも利用できるが、この場合も、炭化物中のリン濃度が減少することは直接その性能低下に繋がって行く。

今回、検討した骨炭製造方法は嫌気性下の炭化においてもリンを揮散させることなく屠体の熱分解を進め、次いで、一部の直接燃焼によって表面賦活を図る方法である。今回はこのような炭化システムの構築とその運転条件の確立を目的として、環状炉を用いて検討を行った。

骨炭製造の過程で発生する熱分解ガス、揮散性可燃ガスは、炭化炉の燃料としてそのまま使用できるが、余剰

連絡者: 高橋潤一 (fax: 0155-49-5421, e-mail: junichi@obihiro.ac.jp)

分を取り出して、気体燃料として利用することができる。これで電力を回収しようとする場合は主にガスエンジンが用いられる。メタン発酵ガスと異なり熱分解ガスを磷酸型や固体高分子膜型の燃料電池に供給することは、前処理として水素の製造、一酸化炭素や硫化水素などの電極触媒被毒成分を完全に除去する必要がある、プロセス上の困難さから実現はしていない。しかし、固体電解質を用いる高温型の燃料電池においては、炭化水素をそのままセルに導入でき(増山ら2000)、さらに、硫化水素も燃料(Murrayら2002; Heら2002)として利用できるものもある。燃料電池は炭化炉で使用できる電力を供給できる点で、エネルギー自立型炭化炉という観点からは魅力ある技術であり、現在の状況が改善され、BSE問題が終息に向かっても、本技術は海外への技術協力に対してとくに有効であると考えられる。

材料および方法

1. 試料の特性試験

家畜屠体関連試料として、牛肉骨粉を使用した。この肉骨粉の主な組成、性状は表1に示すとおりである。肉骨粉試料には肉、骨、皮、毛が混在しているので、これらが目測で平均的に混ざる程度に採取、破碎混合し、各試験用の試料とした。

肉骨粉の熱分解性や分解熱などを測定するための熱分析装置(Rigaku-ThermoFlex TAS300 TG81, (株)リガク, 東京およびUlvac 真空理工 TGD7000, アルバック理工, 横浜)を使用し、測定は高純度窒素気流中で行った。

2. 炭化実験

内径20mmの石英管内に約140mmにわたって肉骨粉試料を約20~35g詰め、管状炉内に置いて、窒素気流中などで加熱、炭化した。装置の概略を図1に示す。ここで製造した炭化物に対し、まず、n-ヘキサンで抽出し、その濃縮物中の有機物をGC-MS(ガスクロマトグラフ-質量分析装置, 6890シリーズGCおよび5973MSD, Agilent社)によって検出した。次に、活性炭としての吸着特性(比表面積: JIS R 1626, ヨウ素吸着量: JIS K 1474-5.1.1.1)および土壤改良剤としての肥料成分の測定、分析(各成分分析の項目と方法は表3に記載)を行い、SEM-EPMA(走査型電子顕微鏡-電子線マイクロアナライザー)によって表面状態およびリンの元素分布も観察した。500°C~800°Cの炭化処理は窒素気流中で行い、酸化雰囲気が必要とする場合は空気を混入した。熱分解生成物をとまなう管状炉出口ガスはキシレン洗浄を行った。各分解実験後にキシレンの一部を採取し、熱濃硫酸・硝酸処理、ろ過後、モリブデン酸アンモニウムを添加してリンの検出を試みた。

Table 1. Results of meat bone meal analyses

Elements and properties	Units	Analytical values	Methods of measurements
Nitrogen	wt%	10.52	TCD detection of combustion gas
Phosphor	wt%	4.07	JIS-K-0102 46.3.2 Decomposition of sample by H ₂ SO ₄ and HNO ₃
Potassium	wt%	0.48	Atomic absorption spectrophotometry
Carbon	wt%	44.09	TCD detection of combustion gas
Hydrogen	wt%	5.22	TCD detection of combustion gas
n-Hexane extracts	wt%	11.15	Soxhlet's extraction
Total residue of evaporation	wt%	94.3	105°C drying
Ignition residue	wt%	25.6	600°C heating for 3 hrs.
Higher heating value	J/g	17200	JIS-K-2279 Calorimetry
Lower heating value	J/g	16000	JIS-K-2279 Calorimetry

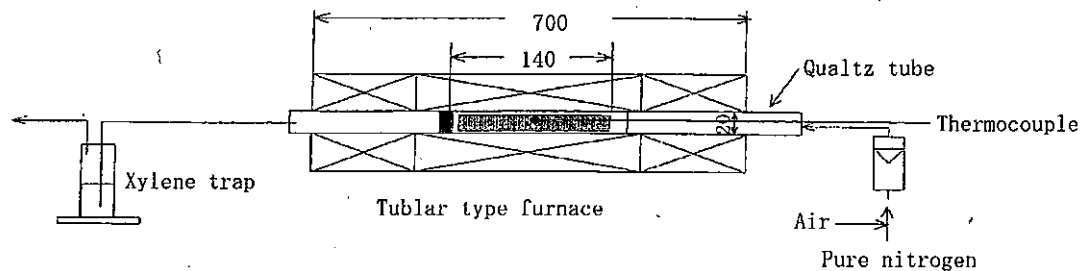


Fig. 1. Experimental apparatus for the carbonization.

Quartz tube : 18 mm i.d.×700 mm length, length of sample packing layer : 140 mm.

今回は次の3条件の炭化試験を行った。

- (1) 500℃まで昇温し、1時間保持して自然冷却。窒素通気量：200 m//分
- (2) 800℃まで昇温し、1時間保持して自然冷却。窒素通気量：200 m//分
- (3) 800℃まで昇温し、窒素通気（200 m//分）下で1時間保持後10分間窒素100 m//分+空気100 m//分を通気して酸化性雰囲気とした。その後窒素200 m//分を通気して自然冷却。

結果および考察

1. 肉骨粉の熱特性

肉骨粉試料の熱重量分析 (TG) および示差熱分析 (DTA) 測定結果をそれぞれ図2および図3に示す。TGにおいて熱分解にともなう重量減少は350℃近くで大きくなり、その後は緩やかに減量してゆく傾向が観察された。しかし、350℃以降の重量減少は昇温の速度に依存性が見られた。そこで、500℃および800℃に温度を設

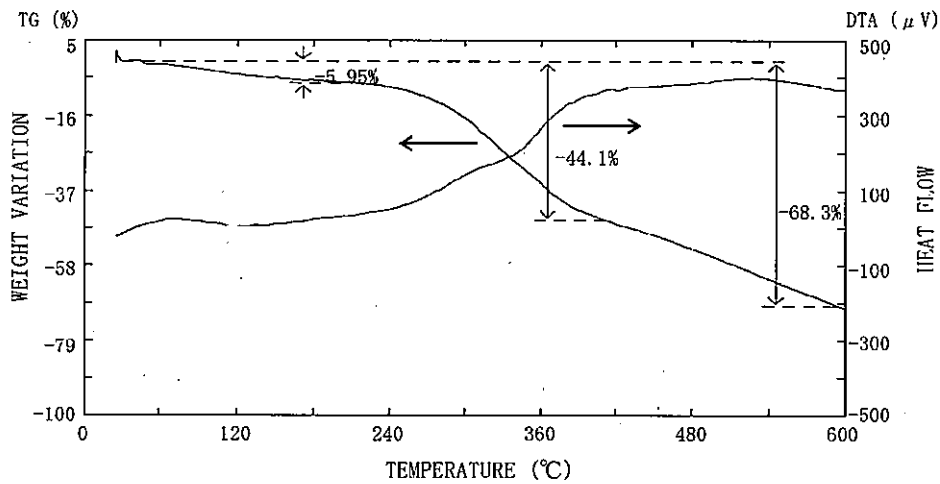


Fig. 2. A TGA result of meat bone meal.
Argon atmosphere, Rate of temperature increase : 20°C/min.

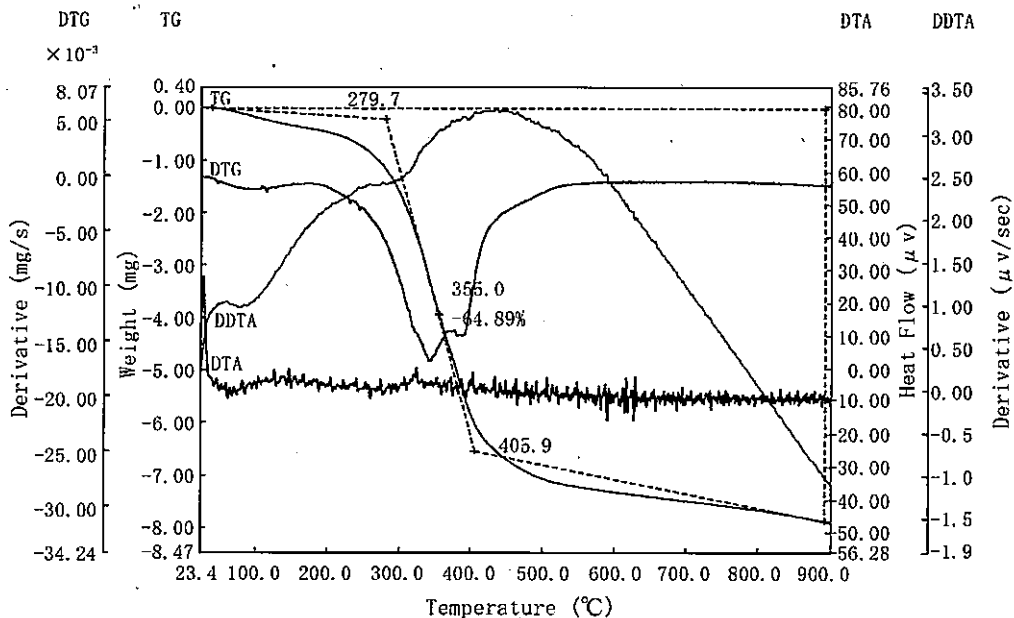


Fig. 3. A DTA result of meat bone meal.
High purity nitrogen atmosphere, Reference standard sample : Aluminum oxide, Rate of temperature increase : 20°C/min.

定して、約9時間にわたり重量の経時変化(減少率)を観察した。500°Cにおいては昇温開始後約40分までの急激な重量減少の後には1時間あたりおおよそ1%の減少率のまま推移し、一方、800°Cにおいてもその傾向はほとんど変わらなかった。この毎時1%程度の重量減少は高純度窒素ガス中の酸素(酸素濃度0.2ppm以下)などによる酸化を考慮しても1桁大きく、また、アルゴンガスに切替えても同じ傾向を示した。現在分光学的に炭化の進行状況を観察中であるが、この重量の低下は試料中骨部分の分解の進行とも考えられる。

本試料は分解にともなって大きく重量も減少し、かつ、分解生成物の付着なども起こるので熱分析には注意を要した。今回はDTAによって100°Cと300°C前後に吸熱ピークが観察されるのを確認した。現在、DSCによって吸熱量を定量的に把握する準備を進めている。

2. 管状炉による炭化実験

内径20mm石英管内での肉骨粉炭化実験結果を表2に示す。

今回の実験において、空気を混入した条件(3)は条件(1)、(2)とは、温度の昇降パターンやその時間が異なっているため、そのまま比較するのは難しいと考えられた。事実、減少率は空気を注入しない条件(2)より小さく、一方、酸素の導入率(O/C)は他条件より著しく小さかった。一般の炭化物で空気注入によって、O/Cが逆に小さくなるのは、分解が進んで、表面の酸素が外れてし

まう場合であるが、重量減少率が窒素ガスだけの場合より小さいため、分解が進んだという考え方には疑問があり、熱分析法によって、分解過程を検討中である。500°C炭化物は明らかにPが他より多いという結果を得た。また、この傾向は酸化雰囲気処理条件(2)においてもみられた。このことは、キシレン中のリン検出において、条件(2)のときのキシレン中からとくに強くリンが検出(呈色)されたことと一致した。呈色の強さは条件(2)、条件(3)、条件(1)の順であった。リンが水素化合物として揮散しにくい温度での炭化処理、あるいは酸化性雰囲気下での炭化処理がリンを残存させるという点で、炭化条件の選択はとくに重要であると考えられた。このような配慮がなされていないと考えられる市販骨炭の場合は表面のリン元素分布の密度は小さかった。これを図4に示す。

肉骨粉炭化物の全窒素、全リン、およびカリウムの含有量を表3に示す。リンに関して化学分析の結果は一連のEPMAにおける表面分析結果と同様の傾向を示した。

今回の実験に用いた肉骨粉中にリンは4wt%程度含有されていた。これを表1のデータに基づいて強熱減量させた場合のリン含有量は、4倍程度大きくなった約16wt%である。表3の炭化条件(1)のリン減少率は18%、炭化条件(3)では32%と推算された。これはリンの回収率と考えることもできる。

従来の骨炭においては、炭素成分を減らし、カルシウ

Table 2. Experimental results of meat bone meal carbonization

Conditions of carbonization	Weight decrease of samples on carbonizing (wt%)	Distribution of elements on the bone char surface					Specific surface area (m ² /g)	Adsorption value of iodine (mg/g)
		P (wt%)	K (wt%)	N (wt%)	Ca (wt%)	O/C		
(1) 500°C for 1hr in nitrogen atmosphere	60	2.0	5.0	18.0	11.3	0.44	60	70
(2) 800°C for 1hr in nitrogen atmosphere	67	1.5	4.1	18.4	12.2	0.46	48	55
(3) Air dosing after 800°C heating for 1hr in nitrogen atmosphere	61	1.7	7.4	18.2	11.1	0.22	70	100

Table 3. Results of the bone char analyses

Elements and properties	Conditions of carbonization	Methods of measurements		
		(1)	(2)	(3)
BET specific surface (m ² /g)	60	48	70	2 points plotting method
Adsorption value of iodine (m ² /g)	70	55	100	Gravimetry, JIS K 1474-5.1.1.1
T-N (wt%)	5.0	4.4	4.7	TCD detection of combustion gases
T-P (wt%)	13.1	9.8	10.7	Ammonium molybdate method
K (wt%)	0.9	1.2	0.9	Atomic absorption spectrophotometry

ムによってリンを捕捉した形にすることで揮発は起こりにくくなる。しかし、このような形で捕捉したリンはクエン酸（2%水溶液）不溶性のリン化合物であることが多く、施肥効果はあまりないものと考えられる。一方、重量減を60%程度に留めた炭化においても、温度や酸化還元雰囲気の影響によって、十分にリンの揮発を押えることができると考えられた。そこで、なお比較的多く残存する炭素を賦活化して吸着能力も併わせ持たせることも可能であると考えられた。炉内の酸化還元雰囲気を調整するだけでは、賦活化（比表面積およびヨウ素吸着の増大）に限界がみられ、炭化後の骨炭を加熱して水蒸気処理することによって比表面積は最大500 m²/gまで大きくできることを確認した。前述したように、一般的な骨炭の比表面積は100 m²/g程度であり、このようなもので糖液の脱色などを行っていることを考えれば、500 m²/gという数値は大きな改善と考えられる。なお、一般的な市販活性炭の比表面積は700~1,200 m²/gである（架谷と黒田 1988）。

条件（1）の骨炭を約4gを円筒ろ紙にとりn-ヘキサンを用いて超音波による30分間の抽出を行った。このn-ヘキサンを35℃以下で3日間かけて気化し、最後に残った50μl程度の溶媒をGC-MSによって、被抽出物の検出を試みた。結果は、空試験と比較して、溶媒によるピーク以外はまったく観察できなかった。当初はFT-IR

分析法によって抽出物の検出、推測を行う予定であったが、目視による限り被抽出物は全く認められなかったので、気化処理後に残存した溶媒中の有機物を検出する方法に切替えた。今回行った分析法における検出下限は1 μg/kg以下である。条件（1）の骨炭においても、残存有機物は検出されず、この点に関する安全性は確認されたものと考えられた。

3. 実装置に向けての検討

飼料として使用できなくなったとは言え、すでに十分な価値を有していた肉骨粉を、あえて炭化するには、少なくとも製造した炭化物が十分な市場価値を持っていることが今回の前提である。この点から、吸着剤としての機能を有し、さらに土壤改良剤として施肥効果を持つ骨炭は、現在考え得るもっとも付加価値を高めた未検査屠体から製造した肉骨粉の有効活用方法であると考えられる。このような要件を満たす屠体および肉骨粉からの骨炭化装置を図5に示す。

本装置は肉骨粉などの低含水率のものに対しては、直接炭化工程に、また、高含水率のものに対しては、嫌気性処理後、固液分離して、固形分を炭化処理、液側を膜処理によって再生水を得ると共に残渣は炭化炉にて、熱分解し、アミノ酸などの有機化合物が系外に放出されることのないプロセスとしている。脂肪分は、そのまま、あるいは若干の改質後に補助燃料として使用する。再生

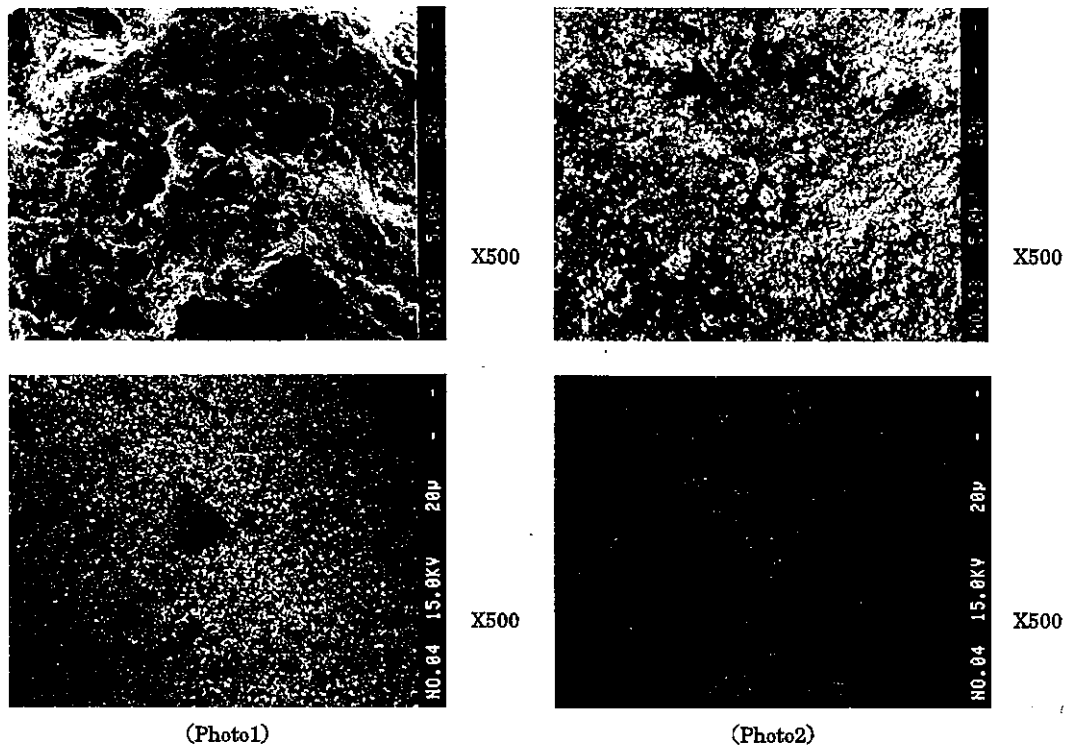


Fig. 4. SEM images and phosphor distribution patterns by EPMA of the bone char carbonized at 800°C in air dosing nitrogen atmosphere (Photo 1) and a merchandised bone char (Photo 2).

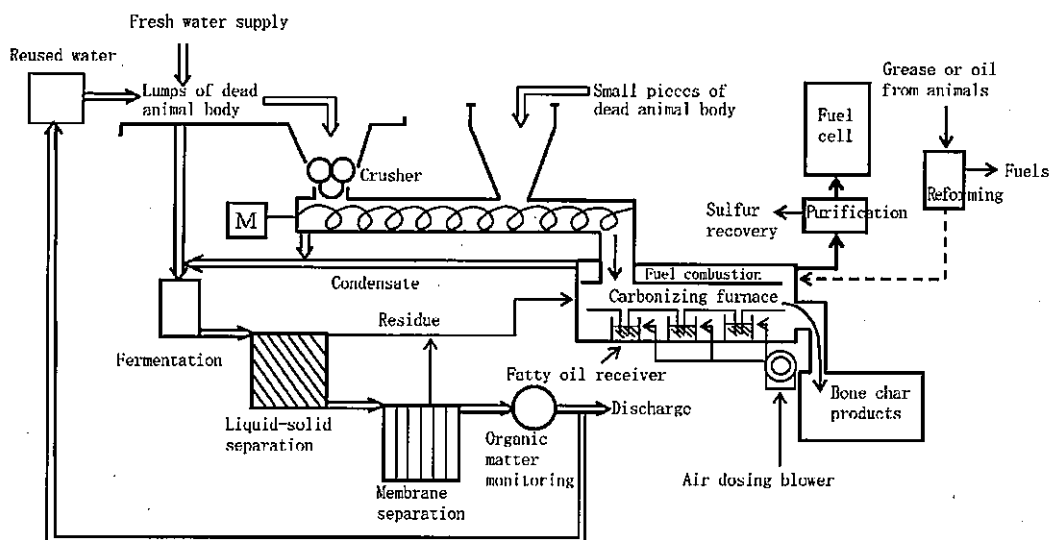


Fig. 5. A bone char producing system with high added value from dead beef cattle as a resource circulating process.

あるいは放流する水は、微量のアミノ酸などの有機性化合物を検出でき、膜の状態を常時監視するものである。

家畜屠体および肉骨粉などの資源化について、活性炭様の吸着能を有し、また、肥料としての有効成分を保持した状態での骨炭化条件を検討した。500℃程度での炭化とそれに続く、部分的直接燃焼によって、満足できる特性を持つ骨炭を製造できることがエネルギー収支的にも好ましいと考えられ、今回の実験において、その可能性を示すことができたと考えられた。また、このような骨炭を屠体から製造するトータルシステムについても検討しそれを提示した。

謝 辞

本研究は帯広畜産大学 BSE 対策プロジェクト研究の

一環として研究費の支援を受け、実施した。

文 献

- 架谷正信・黒田正和. 1988. 通論化学工学. 174. 共立出版. 東京.
- He P, Lin M, Luo JL, Sanger AR, Chuang KT. 2002. Stabilization of Platinum Anode Catalyst in a H₂S-O₂ Solid Oxide Fuel Cells with an Intermediate TiO₂ Layer. *Journal of Electrochemical Society*, 149 : A808-A814.
- 増山和晃・村山正樹・松本奈緒美・谷口洋子. 2000. 生物系産業廃棄物からの活性炭製造と水処理への応用. 三重県工業技術院総合研究所, 24 : 100-102.
- Murray EP, Harris ST, Jen H. 2002. Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Dimethyl Ether Fuel. *Journal of Electrochemical Society*, 149 : A1127-A1131.
- 八谷如美・金子清俊. 2002. プリオン病. 医学の歩み, 200 : 1241-1242.

Production of High Quality of Bone Char from Dead Dairy Cattle Bodies as a Resource Circulating System

Junichi TAKAHASHI, Kazutaka UMETSU, Tadashi KISHIMOTO, Kunio NISHIZAKI,
Toshiaki KAWABATA¹ and Hiroshi KOBAYASHI¹

Department of Animal Science, Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine,
Obihiro-shi 080-8555, Japan

¹ Obihiro Development and Construction Department, Hokkaido Regional Development Bureau,
Obihiro-shi 080-8585, Japan

Corresponding : Junichi TAKAHASHI (fax : +81 (0) 155-49-5421, e-mail : junichi@obihiro.ac.jp)

A new producing method for producing a high quality bone char as fertilizer and adsorbent was studied for the purpose of treating meat bone meal prepared from dead dairy cattle bodies which were not submitted to BSE inspections. The criteria of the new method for bone char production is carbonization without any phosphor vaporization and with sufficient specific surface area. Phosphor was vaporized by anaerobic carbonization in the form of hydrides, and little increase in its specific surface area was observed, too, in these conventional carbonizing methods. Phosphor vaporization was considered to be suppressed, and surface area increased adjusting the atmospheric redox level. In carbonization at 800°C, considerable differences in the surface phosphor distribution and in the surface area were observed between nitrogen and air dosing nitrogen atmosphere. Carbonized products with duplicate functions, such as bone char for fertilizer and adsorbent, are expected to be relatively easily made from dead beef cattle bodies or meat bone meal by redox condition adjustment of atmosphere in the furnace.

Nihon Chikusan Gakkaiho, 74 (3) : 389-395, 2003

Key words : Bone char, BSE, Phosphor vaporization, Meat bone meal, Dairy cattle