【研究ノート】

食品廃棄物の熱分解特性

和田 芳彦*・野呂瀬 幸政*・岩 渕 和 則**・谷 黒 克 守*

【要 旨】 食品廃棄物は飼肥料としての利用に加えて、バイオマスエネルギー原料としても利用可能な有機物が豊富であるが、廃棄物系バイオマスの中で最も利活用されていない。そこで食品廃棄物から燃料または肥料として利用可能な炭の作成に関して検討を行うため、ここでは、食品廃棄物の熱分解特性を熱重量 (TG) の計測と示差熱分析 (DTA) を同時に行うことができる熱分析機器を用いて調べた。また熱分解によって発生するガスを同定するため TG-DTA/MS と TG-DSC/FTIR を用いて測定した。その結果、酸化熱分解は3段階の重量減少と2つの顕著な発熱ピークを発生させた。一方無酸素下での熱分解は2段階の重量減少を示したが顕著な発熱ピークは発生しなかった。主な発生ガスは H_2O 、 CO および CO_2 であり、ガス成分の発生ピークの特徴は擬似 Air 下と無酸素下で異なった。

キーワード：食品廃棄物、熱分析、発生ガス

1. は じ め に

原油価格は2004年以降騰勢を強め、2008年には最高値となる147ドル/バレルを記録した¹⁾。また米や小麦、大豆、とうもろこし等の穀物の国際価格もそれぞれ同年に価格のピークを迎えた。それに伴い飼肥料、燃料等の農業生産資材の価格も上昇し、わが国の農業生産資材価格指数(2008年平均)は2005年に比べわずか3年で13.6%も上昇した。そして食料、飼料およびエネルギー自給率の向上と国内資源の利用および循環を図るため、バイオマスの有効利活用への関心が高まっている²⁾。

わが国のバイオマスの現状を見てみると、食品廃棄物は年間約2,000万ton発生しており、全バイオマス資源の約6%を占めている。利活用状況については飼肥料としての利用がほとんどであるが、その利用率は廃棄物系バイオマスの中で最も低く、約20%となっている³⁾。利用率向上のためには飼肥料のようなマテリアル利用だけでなく、RDF化やエタノール化、熱分解によるガス化

等の各種燃料化および直接燃焼等により熱エネルギーを回収、利用する等のエネルギー利用の促進が必要である。

燃料化およびエネルギー化の場合、材料自体の燃焼特性や熱分解特性等の熱特性を把握することが重要であり、これまでに木材⁴⁾、肉骨粉⁵⁾、豚糞⁶⁾、および畜糞⁷⁾等については行われているが、食品廃棄物についての研究は水蒸気ガス化⁸⁾以外あまり行われていない。そこで食品廃棄物の熱特性の把握を目的として、熱分解特性および発生ガスの特徴について TG-DTA (Thermogravimetry and differential thermal analysis), TG-DTA/MS (Thermogravimetry and differential thermal analysis and mass spectrometry) および TG-DSC/FTIR (Thermogravimetry differential thermal analysis and fourier transform infrared spectrometry) による分析を行った。

2. 材料および方法

2.1 供試材料

熱分解特性の把握には、宇都宮大学生協食堂から得られた食べ残しと、コンビニエンスストアから購入した3種類の異なる食品、のり弁当(飯類)、たぬきうどん(麺類)、サンドイッチ(パン類)を用い、対照区として木材(スギ)を用いた。熱分解発生ガス成分の分析には食べ残しを用いた。食べ残しに関しては異物が混入して

原稿受付 2010. 5. 6 原稿受理 2011. 2. 21

* 榎谷黒組

** 宇都宮大学農学部

連絡先：〒321-8505 栃木県宇都宮市峰町 350

宇都宮大学農学部農業環境工学科 岩渕 和則

E-mail: iwabuchi@cc.utsunomiya-u.ac.jp

いないかを十分に確認，除去した後ジューサーで粉砕し，恒温器で65℃，48時間乾燥させ，ミルで粉砕した。分析時の試料含水率は食べ残しが4.2～8.0%，のり弁当が4.1%，たぬきうどんが4.2%，サンドイッチが2.8%，スギが8.9%であった。

2.2 実験装置および実験方法

熱分解特性の把握は，宇都宮大学地域共生研究開発センターのTG-DTA8112H（理学電気㈱製）を用いた。この装置は質量変化を温度または時間の関数として測定する熱重量測定（TG）と，その材料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する示差熱分析（DTA）を組み合わせて同時に測定，分析が可能である。測定条件は，昇温速度を10℃/min，加温範囲を室温～700℃，電気炉内雰囲気はAir，基準物質はAl₂O₃，白金製試料皿（φ5 mm×2.5 mm）を用い，2反復行った。

熱分解発生ガス成分の同定については，TG-DTA/MSおよびTG-DSC/FTIRを用いそれぞれ㈱リガクおよびブルカー・エイエクセス㈱に依頼した。

TG-DTA/MSはThermo Mass（㈱リガク製）を使用した。この装置は熱重量測定で試料から離脱または生成した気体を，質量分析装置（MS）に導入して気体成分を同定することができる⁹⁾。今回の実験では酸素の有無による発生ガスの違いも検証するため，炉内雰囲気をHeで置換した無酸素状態のHe区および擬似Air区（80%He+20%O₂）の2試験区を設け，流量は両区とも300 mL/minとした。試料皿は白金製のものをを用い，試料をHe区および擬似Air区にそれぞれ4.9 mg，5.6 mg充填した。以下，両区とも昇温速度は10℃/min，加熱範囲は25～700℃，インターフェース温度は250℃，イオン化法は電子イオン化（Electron ionization：EI）法，m/z（質量荷電比）を2～100に設定して分析を行った。質量荷電比m/zのmは各分子の質量を表し，zは生成したイオンのもつ電荷数を意味する。今回の測定での電荷数は1である。

TG-DSC/FTIRについては，TG-DSCおよびFTIRの測定にそれぞれSTA449F1Jupiter（NETZSCH社製），Tensor27（Bruker Optics社製）を用いた。これらの装置は熱重量測定で試料から離脱または生成した気体をフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）に導入し，気体成分を同定することができる⁹⁾。今回はTG-DTA/MSによる擬似Air区（有酸素下）の気体発生パターンと同様のデータが得られるかどうかの確認のために行った。測定条件として炉内雰囲気はAirで流量は80 mL/min，昇温速度は10℃/min，加熱範囲は40～700℃とした。また試料皿は白金製で，試料を4.7 mg充填し

た。なお発生ガストレース作成に使用した積分波数範囲はH₂O：4,000～3,800 cm⁻¹，CO₂：2,400～2,225 cm⁻¹，CO：2,147～2,062 cm⁻¹である。

3. 結果および考察

3.1 熱分解特性

Fig. 1に（a）食べ残しおよび3つの食品，（b）のり弁当，（c）たぬきうどん，（d）サンドイッチのTG-DTA曲線を示した。それらのTG-DTA曲線は木材のTG-DTA曲線（Fig. 2）と類似しており，全試験区とも150℃付近までにはほぼ水分に相当する重量減少が認められた。200℃付近からの発熱の増大とともに重量減少も大きくなり始め，250～300℃付近で急激に減少した。この時330℃前後で1つ目の発熱上昇ピーク（以下，第1ピーク）が出現した。なお食べ残しについては，他の食品のような第1ピークまでの緩急のある重量減少傾向は見られずほぼ一定の割合で減少していた。しかしその後は全試験区において発熱および重量減少ともに同様な挙動を示した。400℃を超えたあたりから再び発熱が増大し，

Fig. 1 TG and DTA curves of food waste (a), box rice lunch (b), udon noodle (c), and sandwich (d)

Fig. 2 TG and DTA curves of wood (Japanese cedar)

490℃程度で2つ目の大きな上昇ピーク（以下、第2ピーク）が出現した。第1ピークと同様に重量が再度急激に減少し、最終的に540℃以上で重量は0～10%近くまで減少した。

これらの結果から、食品廃棄物の熱分解は大きく3つのプロセスから成り立っていると考えられる。すなわち①常温～150℃までの蒸発による重量減少、②150～400℃までの揮発成分の熱分解および燃焼に伴う発熱による重量減少、そして③400～540℃までの炭化物の燃焼に伴う発熱による重量減少である。なお①～③の酸化熱分解は肉骨粉⁵⁾や豚糞⁶⁾等と同様であった。

一方、Fig. 3に示した無酸素下のHe雰囲気と20%酸素下の疑似Air雰囲気でのTG-DTA/MS測定の結果、雰囲気中の酸素の有無によって熱特性が異なることがわかった。酸素の有無に関わらず250℃付近までの重量減少は一致したが、その後、有酸素下ではこれまでの結果と同様に燃焼に伴う発熱によって第1および第2ピークの形成とほぼ同時期に急激な重量減少が確認された。しかしながら無酸素下では発熱が見られず、重量減少は蒸発以降の急激な減少のみであり、最終的に残る固形分も

Fig. 3 TG and DTA curves of food waste heated under helium (He) and artificial air (Air: 80% He + 20% O₂)

発熱を伴う重量減少に比べて多く約20%の固形分が残った。これは無酸素状態のために炭化物が燃焼せず、最終的に炭化物および灰分が残ったものと考えられる。その炭化物と灰分が合わさった固形残分の利用可能性として、燃料や肥料、セメントおよび活性炭の原料等が考えられる。

正田ら¹⁰⁾によると、紙、布、木材などの天然高分子物質やプラスチックなどの合成高分子物質の燃焼は代表的な分解燃焼であり、これらの物質の燃焼過程は次のような系統図 (Fig. 4) として表わすことができる。すなわち、高分子物質は火炎より熱を受けると熱分解を起こしてH₂, CO, アルデヒド, アルコール, 有機酸, 炭化水素などの可燃性ガスとH₂O, CO₂などの不燃性ガスからなる気体生成物を生じ、後に炭素を主体とする固形残分が残る。このうち、前者の可燃性ガスは周囲の空気と混合して拡散火炎をつくり、また後者の固形残分は固体面に沿って入ってくる空気によって表面燃焼をしていずれも燃焼生成物となる。そして、これらの燃焼により発生した熱が再び未燃焼の固体物質に与えられて熱分解を

Fig. 4 Flow diagram of pyrolysis combustion

起こすというプロセスを繰り返す。食品廃棄物の成分は主に炭水化物、タンパク質、脂肪であり、天然高分子物質に当てはまる。したがって、熱による熱分解を起こすと気体生成物と固形残分とに分かれ、そこに酸素があると気体生成物は 150~400℃ 間で燃焼し、固形残分は 400~540℃ 間で燃焼を起こしたと思われる。

3.2 熱分解発生ガス

3.2.1 TG-DTA/MS

質量分析計は原子や分子レベルで質量をはかる装置である¹¹⁾。質量を測定するためには原子や分子をイオンにする必要がある。分析で用いられた電子イオン化法は、気体分子に加速した電子を照射することにより気体分子から電子をはぎ取ってイオンにする。この方法では電子と気体分子がぶつかるときに、過剰エネルギーが気体分子に与えられるので気体分子のイオンはさらに細かい破片に分解する。この破片をフラグメントイオンといい、その壊れ方は気体分子の化学構造を反映したものとなる。 H_2O 分子をイオン化した場合、 $m/z=18$ のイオン以外に $m/z=17$ のフラグメントイオンが生じる。それらの発生数割合は約 5:1 である。 CO 分子をイオン化した場合、 $m/z=12$ は若干検出されるが $m/z=28$ が多くを占める。 CO_2 分子をイオン化した場合、 $m/z=44$ と 12 の発生数の割合は約 10:1 である。

TG-DTA/MS 分析により、食べ残しの熱分解過程で主に発生した水分 (H_2O)、一酸化炭素 (CO) および二酸化炭素 (CO_2) に関して、酸素の有無による温度に対する発生パターンおよび発生量の違いを Fig. 5 に示す。 H_2O は酸素の有無に関係なく 30℃ 付近から発生し、約 150℃ で第 1 ピークが確認された。有酸素下ではさらに 340℃ および 520℃ 付近にピークが出現し、無酸素下では 270℃ 付近にピークが出現した。 CO は両区ともに 250~530℃ 付近まで観測され、有酸素下においては 340℃ および 520℃ 付近に 2 つのピークが出現した。無酸素下では 280℃ 付近にピークが出現した。 CO_2 は 120℃ 付近から発生し、340℃ および 520℃ 付近にピークが 2 つ出現した。無酸素下においては 150℃ および 270℃ 付近に 2 つのピークが確認された。

雰囲気条件によって発生ガスの違いは、無酸素下 (He 雰囲気) では H_2 や炭化水素系化合物由来と思われるフラグメントイオンが確認されたが、擬似 Air 雰囲気では燃焼し、 H_2O と CO_2 となるためほとんど確認されなかった。

3.2.2 TG-DSC/FTIR

FTIR は赤外線を干渉計に通すことでインターフェログラムという信号に変換し測定を行い、測定後にイン

Fig. 5 Gas generation patterns (H_2 , H_2O , CO and CO_2) of food waste under helium (He) and artificial air (Air: 80% He + 20% O_2)

ターフェログラムをフーリエ変換することで IR スペクトルを評価する装置である。

TG-DSC/FTIR 分析により、食べ残しの熱分解過程で主に発生した水分 (H_2O)、一酸化炭素 (CO) および二酸化炭素 (CO_2) に関しての発生パターンを Fig. 6 に示す。 H_2O ($4,000\sim3,800\text{ cm}^{-1}$) は 80℃ 付近から発生し 580℃ 付近まで観測され、330℃ 付近と 500℃ 付近にピークが 2 つ出現した。 CO ($2,147\sim2,062\text{ cm}^{-1}$) は 240℃ 付近から発生し 520℃ 付近まで観測され、310℃ 付近と 490℃ 付近にピークが 2 つ出現した。 CO_2 ($2,400\sim2,225\text{ cm}^{-1}$) は 130℃ 付近から発生し、580℃ 付近まで観測され、330℃ 付近と 500℃ 付近にピークが 2 つ出現した。

有酸素下雰囲気での TG-DTA/MS と TG-DSC/FTIR の H_2O , CO , CO_2 の発生パターンは同様であったと思われる。

Fig. 6 Analysis of gas generation patterns (H_2O , CO and CO_2) of food waste by TG-DSC/FTIR

4. 結 論

- (1) 食品廃棄物の酸化熱分解は3段階の重量減少を示した。すなわち、初期段階は水分の蒸発（常温～150℃）、第2段階は揮発成分の分解燃焼反応（150～400℃）、第3段階は炭化物の燃焼反応（400～540℃）である。
- (2) 無酸素下の熱分解では2段階の重量減少を示した

が発熱ピークは発生しなかった。初期段階は水分の蒸発、第2段階は揮発成分の分解反応である。

- (3) 主な発生ガスは H_2O と CO_2 、 CO であった。またガス成分の発生ピークの特徴は擬似Air下と無酸素下で違った。

[謝 辞]

本研究を進めるにあたり、TG-DTAの使用方を講義していただいた宇都宮大学地域共生研究開発センターの長谷川和寿氏、ならびに発生ガスの同定分析を行っていただいた㈱リガクおよびブルカー・エイエックスエス㈱に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 経済産業省：エネルギー白書（2008）
- 2) 農林水産省：食料・農業・農村白書（2008）
- 3) 農林水産省：バイオマス・ニッポン総合戦略（2006）
- 4) 熊谷八百三，大内丈夫，小野昌孝：木材の熱重量分析，木材学会誌，第19巻，第6号，pp.265-270（1973）
- 5) 桃田道弘，岩田雄策，古積 博：動物性飼料の自然発火に関する研究報告書，消防研究所研究資料，第58号（2003）
- 6) 菊地正憲，平野公孝，守田幸司，諸岩広大，森田明宏：豚糞および木炭の燃焼特性と熱分解特性の基礎実験，宮崎大学工学部紀要，第36号，pp.235-243（2007）
- 7) D. Tu, H. Dong and B. Shang: Pyrolysis Behavior of Selected Manures Using TG-FTIR Techniques, ASABE, Publication Number 701P0408, pp.215-221（2008）
- 8) 田中正昭，尾崎 仁，守富 寛：厨芥を対象とした水蒸気ガス化に関する基礎的研究，廃棄物学会論文誌，第18巻，第1号，pp.49-57（2007）
- 9) 畠山立子：日本工業規格熱分析通則の改定，熱測定，第33巻，第3号，pp.127-133（2006）
- 10) 疋田 勉，秋田一雄：燃焼概論，コロナ社，p.152（1971）
- 11) 志田保夫，笠間健嗣，黒野 定，高山光男，高橋利枝：これならわかるマスペクトロメトリー，化学同人（2001）

Pyrolysis Characteristics of Food Wastes

Yoshihiko Wada*, Yukimasa Norose*, Kazunori Iwabuchi**
and Katsumori Taniguro*

* Tanigurogumi Co., Ltd.

** Faculty of Agriculture, Utsunomiya University

† Correspondence should be addressed to Kazunori Iwabuchi :
Faculty of Agriculture, Utsunomiya University
(350 Minemachi, Utsunomiya, Tochigi 321-8505 Japan)

Abstract

Utilization of food wastes as biomass is not greatly promoted. In addition to their uses as fertilizer and animal feed, food wastes are rich organic resources that can be used as bioenergy. Therefore, we thought about making charcoal from food waste available as fuel and fertilizer. In this study, food wastes were examined by thermal analyses using simultaneous thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The gases produced were detected by MS and FTIR. Oxidative pyrolysis occurred in three stages of weight loss that generated two prominent exothermic peaks. Pyrolysis under oxygen-free conditions occurred in two distinct stages of weight loss that did not generate prominent exothermic peaks. The main gases produced were H_2O , CO_2 and CO , and the characteristics of the produced gas peaks were different in artificial air and oxygen-free atmospheres.

Keywords : food waste, thermogravimetric analysis, produced gas