



廃棄物固形化燃料の自然発火性について

柴田 靖史
(名古屋市消防局)

はじめに

現在、世界的に緊急かつ不可避な課題である地球環境問題を背景に、日本の社会全体が資源の有効利用を目指した循環型社会へと急激に転換しつつある。その転換を急いだあまりに、安全という視点がおごなりにされたのではないかとと思われる災害が発生している。例えば、三重県や福岡県などで発生したRDFの発熱・発火、爆発事故などは記憶に新しいところである。

当名古屋市消防研究室においても、過去数年にわたり自然発火の原因究明をめざして、金属切削屑、自動車のシュレッダーダストの自然発火メカニズムについて継続的に研究¹⁾²⁾を進めてきた。今回、RDFの自然発火性について研究を行い貴重なデータが得られたので、その中から次の3項目について紹介する。

- RDFの熱分解により発生する可燃性ガス量 (重量比)
- 出火に至るRDFの発熱特性 (定温加熱試験)
- RDF抽出油の定性分析及び熱分析等

なお、名古屋市においては、RDFは火災予防条例の改正により平成17年12月から指定可燃物として規制されている。

1 目的

平成15年8月の三重ごみ固形燃料発電所火災・爆発以来、各機関でRDFに関して様々な研究が行われ多数の報告もされているが、自然発火のメカニズム並びに爆発火災について、いまだ十分に明らかにされたとは言えない。そこ

で、RDFに関して各種の実験を行い、火災・爆発の原因究明の一助とする。

2 実験方法

(1) 試料

試料1：三重県内で製造されたRDF

試料2：試料1を油圧プレスで押しつぶした後、手作業で細かくちぎり、フレーク状にしたRDF

試料3：試料2をジエチルエーテルでソックスレー抽出(約6時間)を行い脱脂したRDF

試料4：試料2の抽出液を減圧濃縮して得られたオイル状物質(試料1約100gから約6gのオイル状物質が得られた。)

DOP (Dioctyl Phthalate) :

和光純薬工業(株)製フタル酸ジオクチル
(和光一級)

(2) 可燃性ガス量(重量比)の測定

試料1(10個)を各々秤量後、ガラス製サンプル管(蓋なし)に一個ずつ入れ、恒温槽(アドバンテック東洋(株)製定温乾燥機SP-650)により107℃4時間加熱した。放冷後秤量し、重量減少を求めた。(加熱温度は、短時間で水分を完全に気化させるため、100℃よりも多少高めに設定した。)

加熱秤量後の試料1を再度ヤマト科学(株)製精密恒温器DF42により200℃4時間加熱した。放冷後秤量し、重量減少を求めた。(再加熱温度は、RDFの発火温度³⁾である240℃よりも低め

に設定した。

(3) 定温加熱試験 (ワイヤーバスケット試験法に類似した試験)

ステンレス製網かご (直径15cm高さ15cm) に試料2 (500g) を脱脂綿 (70g) で包んで入れ、上部から2.8kgの加重をかけた。これを恒温槽 (アドバンテック東洋製定温乾燥機SP-650) 中で100℃12時間加熱し、熱電対により中心部及び雰囲気温度を測定した。加熱終了後、一旦室温まで放冷したのち、再び150℃で約9時間加熱した。

試料3 (500g) についても、試料2と同様の方法で行った。ただし、100℃の加熱時間は10時間30分であった。

試料4については、円筒状に巻いた脱脂綿 (100g) の中心部に試料4 (15g) を含浸させた後、上記同様ステンレス製網かごに入れて100℃8時間加熱し、熱電対により中心部及び雰囲気温度を測定した。

(4) RDF抽出油の定性分析

試料4について、ガスクロマトグラフ質量分析 (GCMS) 及び熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GCMS) を行った。詳細な測定条件は、次のとおりである。

<GCMS測定条件>

装置：日本電子株式会社製Automass150/
カラム：キャピラリーカラムDB-1 25m/
移動相：He/インジェクション温度：300℃/
昇温プログラム：初期温度 (100℃)、初期保持時間 (0分)、昇温速度 (5℃/分)、最終温度 (300℃)、最終温度保持時間 (0分) /
注入試料：ジエチルエーテルで希釈後、1 μ l

<Py-GCMS測定条件>

- 熱分解条件 (アルカリ加水分解を加味して熱分解を行い、油脂の脂肪酸をメチルエステル

化する)

温度：300℃/時間：10秒/雰囲気：He/試料量：0.1mg/反応試薬：TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム)

• 質量分析条件

装置：JMS-AX-500/カラム：5%Phenyl Methyl Silicone 30m/移動相：He/インジェクション温度：280℃/昇温プログラム：初期温度 (150℃)、初期保持時間 (0分)、昇温速度 (5℃/分)、最終温度 (280℃)、最終温度保持時間 (0分) /イオン源温度：200℃/イオン化電圧：70eV

(5) 熱分析 (DSC)

セイコー電子工業製DSC6200Rにより試料4及びDOPについて各々熱分析 (DSC) を行った。詳細な測定条件は、次のとおりである。

<測定条件>

サンプル質量：試料4 (5.220mg) /DOP (7.870mg)

<共通測定条件>

リファレンス：アルミナ/リファレンス質量：3.490mg/温度：50℃→300℃ (10℃/minで昇温) /サンプル容器：SUS15-CAPSULE

3 実験結果

(1) 可燃性ガス量 (重量比) の測定

試料1を107℃4時間加熱したときの重量減少を表1に、また、200℃4時間加熱したときの重量減少を表2に示す。さらに、表3にこれらを合算した重量減少を示す。

107℃4時間加熱時、概観上試料変化はなかった。200℃4時間加熱時は刺激臭がし、すべての試料が概観上黒く変色 (写真1) した。また、10サンプル中4サンプルについては、一部溶融物が見られた。

表1 107℃ 4時間加熱時の重量減少

	平均値	標準偏差
初期試料重量(g)	10.1092	1.2850
重量減少(g)	0.6059	0.0823
重量減少(%)	6.00	0.33

表2 200℃ 4時間加熱時の重量減少

	平均値	標準偏差
試料重量(g)	9.5034	1.1538
重量減少(g)	0.9351	0.1453
重量減少(%)	9.82	0.61

表3 合算の重量減少

	平均値	標準偏差
初期試料重量(g)	10.1092	1.2850
合算重量減少(g)	1.5410	0.22282
合算重量減少(%)	15.23	0.61

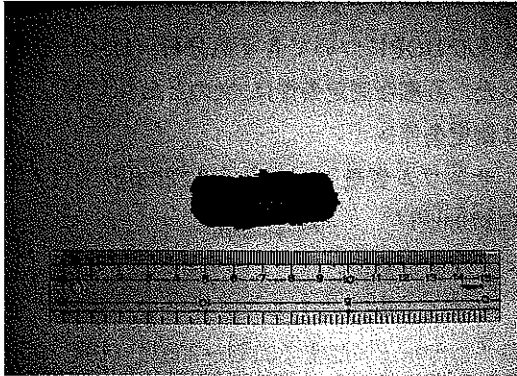


写真1 200℃ 4時間加熱後の試料1

(2) 定温加熱試験

試料2及び3の100℃での定温加熱試験では、中心部温度は100℃を超えることはなかったが、150℃では試料2及び3ともほぼ同様に加熱開始後約6時間で雰囲気温度を超え、約8時間後には激しく発煙し、恒温槽から取り出した時点で発火した。試料2及び3の定温加熱試験結果(150℃)を図1及び2に示す。

試料4については、中心部温度は100℃での定温加熱試験で、約3時間で雰囲気温度を超えて約5時間後に最高115℃まで達したが、その後は徐々に低下していった。この結果を図3に示す。

(3) RDF抽出油の定性分析

試料4のガスクロマトグラフ質量分析

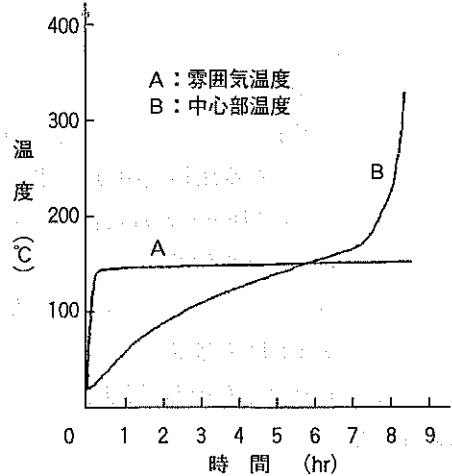


図1 試料2 定温加熱試験結果(150℃)

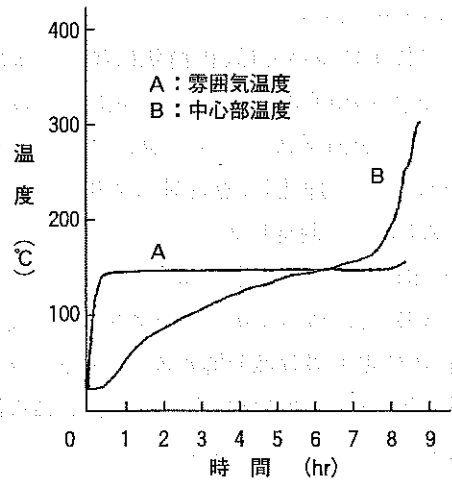


図2 試料3 定温加熱試験結果(150℃)

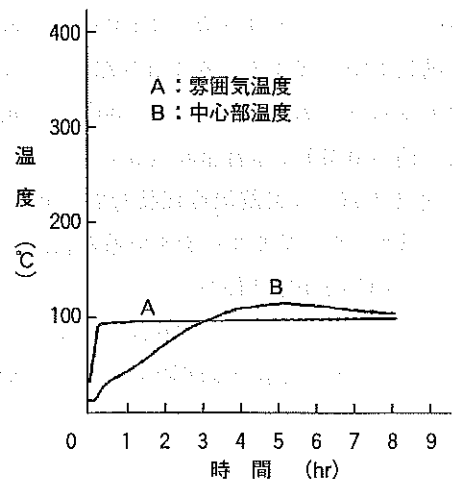


図3 試料4 定温加熱試験結果(100℃)

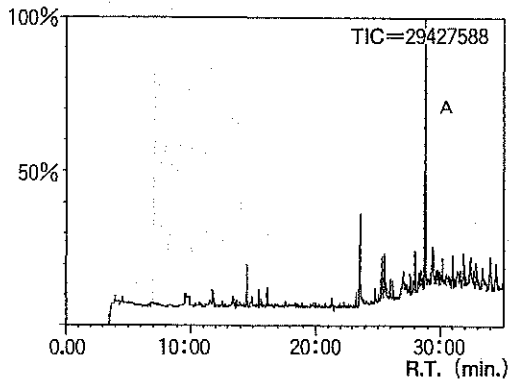


図4 試料4のトータルイオンクロマトグラム (GCMS)

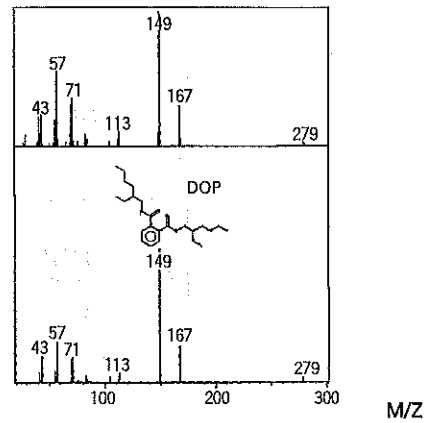


図5 ピークAのマスペクトル

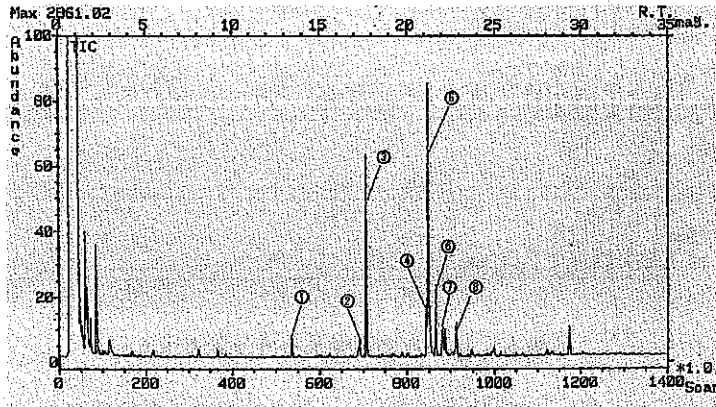


図6 試料4のトータルイオンクロマトグラム (Py-GCMS)

表4 各ピークの定性分析結果

ピーク	化合物名	分子量
A	フタル酸ジオクチル	390
①	ミリスチン酸メチル	242
②	パルミトレイン酸メチル	268
③	パルミチン酸メチル	270
④	リノール酸メチル	294
⑤	オレイン酸メチル	296
⑥	ステアリン酸メチル	298
⑦	リノール酸メチル(異性体)	294
⑧	リノール酸メチル(異性体)	294

(GCMS) のトータルイオンクロマトグラムを 図4に、また、図4中の最も大きいピーク (A) のマスペクトルを図5に示す。

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GCMS) のトータルイオンクロマトグラムを図6に、また、図6中のピーク①~⑧のマスペ

クトルを図7及び8に示す。

これらのマスペクトルの定性分析結果から、各ピークの成分は表4のように考えられる。

(4) 熱分析 (DSC)

試料4及びDOPについて、各々行った熱分析 (DSC) の結果を図9及び10に示す。

4 考察

(1) 可燃性ガス量の測定 (重量比)

107℃で加熱したときの重量減少は主に水分が蒸発したものと推定されるが、水分以外の揮発性成分による重量減少も含まれているものと考えられる。

200℃での重量減少 (約10%) は、揮発性成分

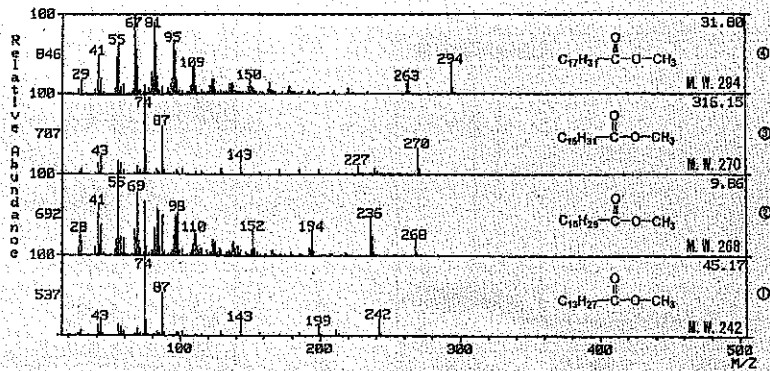


図7 ピーク①～④のマススペクトル結果

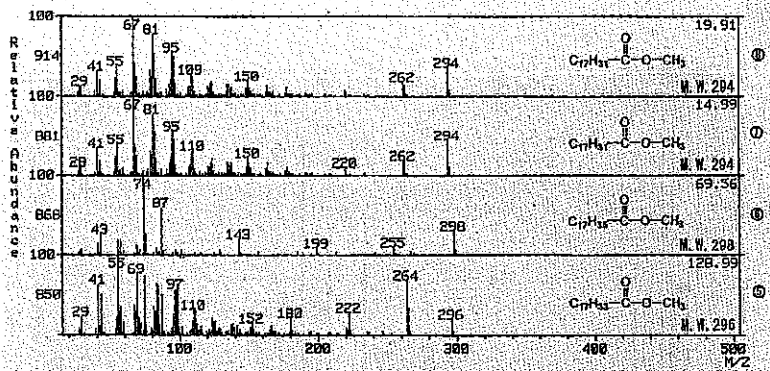


図8 ピーク⑤～⑧のマススペクトル

によるものはもちろんであるが、加熱後の試料状態から主に熱分解によるものと考えられ、これらは可燃性⁴⁾であると推定されることから、条件が整えば爆発する可能性は十分にある。

(2) 定温加熱試験・定性分析・熱分析

150℃の定温加熱試験において、試料3（脱脂RDF）が試料2（未脱脂RDF）とほぼ同様に発火したという非常に興味のある結果が得られた。この事実は、自己発熱してRDFを発火温度まで上昇させる物質が含有されている油類だけでなく、脱脂後もRDF内部にまだ存在していることを示している。また、加熱開始後約8時間で激しく発煙し、発火に至っていることは、自然発火しやすいものであることを如実に示している。総務省消防庁の報告書⁵⁾によれば、「RDF層の温度が150℃程度に達した場合、RDF層の厚みが150mm程度あれば熱損失があ

っても温度上昇が継続する」とあり、本実験結果と矛盾しない。

RDFに含有されている油類については、試料4の定性分析から、リノール酸など不飽和結合を含む油脂類が検出されている。試料4の定温加熱試験（100℃）で115℃までの発熱、また、熱分析で101.7℃という比較的低い温度での発熱開始は、これら油脂類の酸化発熱によるものである。

試料4には、油脂類のほか数多くの有機物が検出されている。特にプラスチックの可塑剤であるDOPは著しく多量（図4）に検出されている。これは、熱分析で発熱開始温度が163.8℃であることから、150℃の定温加熱試験で発熱を開始する可能性は十分に予想される（熱分析での発熱開始温度は、昇温速度に依存し、昇温速度が小さくなれば低温側にシフトする）。

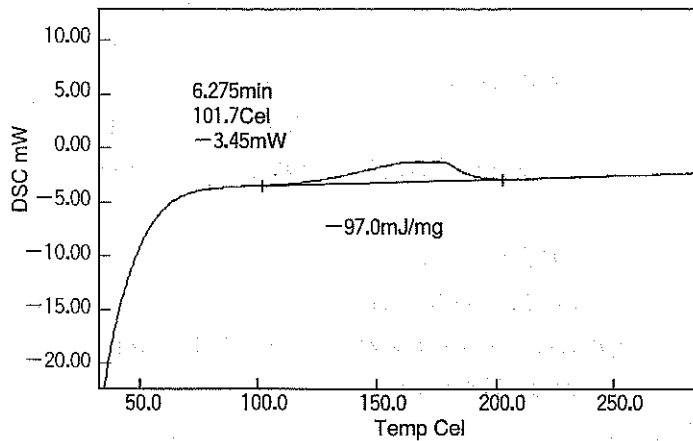


図9 試料4の熱分析結果 (DSC)

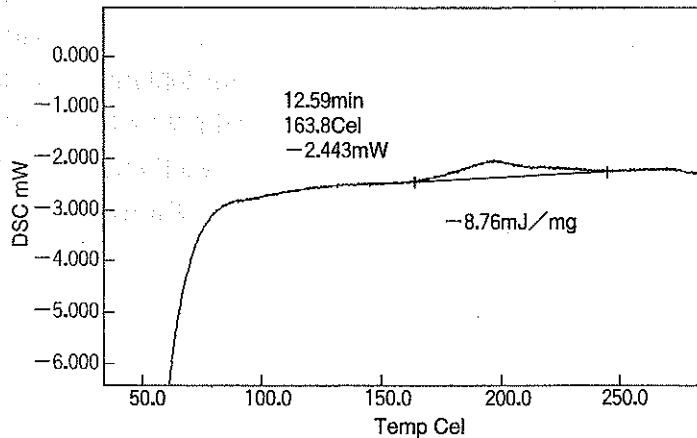


図10 DOPの熱分析結果 (DSC)

脱脂したRDFが150℃の加熱でも発熱・発火するのは、プラスチック中に練りこまれているDOPが今回の抽出操作では十分に抽出できずに相当量残っていて、これが発熱に大きな役割を果たしていたとも考えられ、今後の研究課題である。もちろん、プラスチックにはDOPに代表される可塑剤のほかにも、多種多様な添加剤が含まれていることから、これらの物質も当然無視はできないものと考えられる。また、RDFは製造過程で加熱されていることから、含有されているプラスチックが150℃前後で自己発熱しやすいものに変化している可能性もないとはいえない。

いずれにしても、RDFの原料がごみであるこ

とから、何が含まれているかすべてを特定することは不可能であるが、全国各地で発熱・火災事故が発生していることを考えると、その要因はある程度普遍的に含まれる物質であることは容易に推定される。

このことから、RDFの温度がある程度上昇した後、発火にまで温度上昇させる要因のひとつが、プラスチックの可塑剤として多用されているDOPの酸化発熱である可能性は十分に考えられる。

まとめ

RDFの発熱・発火の主な原因については、各研究機関により、①生物発酵による発熱②油脂

類など有機物の酸化による発熱③無機成分の化学反応による発熱④高温のRDFの持ち込みなどが指摘されている。

本研究においては、RDFには確かに油脂類が含まれ、これらは比較的低温で発熱すること、さらに、脱脂しても150℃で加熱するとRDFが発火するという新たな知見を得た。特に、脱脂後の発火については、DOPなどプラスチックの可塑剤の酸化発熱が大きな役割を果たしているのではないかと考えられる。

すなわち、ある程度RDFの温度が上昇した後は、油脂類のほかにプラスチックの可塑剤であるDOPなども酸化発熱し発火に至るものと考えられる。

謝辞

本研究にあたりご指導・ご助言を頂いた名古屋

屋市立大学大学院システム自然科学研究科清水興安教授、桑江彰夫教授並びに名古屋女子大学大学院生活学研究科福田靖子教授、また、試料の定性分析にご協力を頂いた日本電子株式会社に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 柴田靖史,消防研究室年報(名古屋市消防局),30,pp.32-35(2001)
- 2) 柴田靖史,消防研究室年報(名古屋市消防局),32,pp.31-35(2003)
- 3) 総務省消防庁,ごみ固形化燃料等関係施設の安全対策調査検討報告書,p.35(平成15年12月)
- 4) 総務省消防庁,ごみ固形化燃料等関係施設の安全対策調査検討報告書,p.38(平成15年12月)
- 5) 総務省消防庁,ごみ固形化燃料等関係施設の安全対策調査検討報告書,p.41(平成15年12月)