

# ごみ固形燃料の熱危険性評価

資源・生活技術部 環境安全チーム 清水 芳 忠  
内田 剛 史  
若倉 正 英  
東京大学 環境安全研究センター 新井 充

平成15年三重県ごみ固形燃料（RDF）発電所において発生したRDF貯槽の爆発事故をはじめ、RDF等を取り扱う関係施設における発熱・発火事故が多数発生している。類似事故を未然防止するためには発生要因を解明すると共に、他の廃棄物への適応可能な危険性評価手法の確立が重要である。そこで化学物質の熱的危険性評価や化学プロセスの安全設計に利用されている、複数の熱分析機器を用いてRDFの低温領域から発火温度まで、発熱要因の解析と蓄熱発火危険性評価を行った。廃棄物の不均一性を考慮した測定方法や測定条件を選択する必要とともに、化学発光分析装置や熱分析機器などを組み合わせることで有効な蓄熱発火危険性評価が可能となった。ここでは、RDFの発火温度と粒子径や試料量の影響や断熱熱量計（ARC）を用いた参加蓄熱危険性の検討結果を報告する。

キーワード：ごみ固形燃料，廃棄物火災，蓄熱，自然発火

## 1 はじめに

堆積された廃棄物は、内部に熱を蓄積する可能性があり、場合によっては大規模な火災事故を引き起こす。最近では、廃棄物を燃料として再利用する目的で製造される、RDFや木質系バイオマス燃料の発火事故も少なくない。また、堆積廃棄物による火災は内部で焦り燃焼が継続するために、鎮火が容易ではなく火災が長期化する傾向がある。平成15年8月に三重県で発生し、2名の消防士が死亡したRDF発電所のRDF貯蔵タンクにおける爆発事故では、爆発に至る前から発熱が継続し数回の発火事故が発生していた。さらに、爆発前には1ヶ月近く火災が継続していた<sup>1)</sup>。平成16年2月に長崎県の産業廃棄物埋立て地で発生した火災は、約13カ月間燃え続け、ダイオキシンなどの有害物質を放出した。これらの堆積廃棄物の蓄熱発火事故の本質的な事故防止のためには、個々の廃棄物に関して事故に至るメカニズムの解明を行うと共に、標準的な危険性評価手法の検討が重要である。しかし、様々な化学物質が混在した廃棄物の蓄熱発火危険性評価は容易ではなく、主要因及びその発火機構はまだ十分に明らかにされていない。そこで本研究では、三重県RDF発電所における爆発事故をはじめ、類似施設で事故が多数発生しているRDFを試料として堆積廃棄物の蓄熱発火危険性評価を行った。

## 2 RDFの概要

### 2.1 RDFの現状<sup>2),3)</sup>

RDFは「Refuse Derived Fuel」の略であり日本語では「ごみ固化燃料」や「ごみ固形燃料」などと呼ばれる。家

庭から排出される生ごみ、廃プラスチック、古紙などの可燃ごみを粉砕・乾燥したのち、数%程度の水酸化カルシウムを混合して圧縮・固化したものをさす。RDFは乾燥・圧縮・形成されることで減容化が可能となり輸送や長期保管に向くとされている、発熱量が12.5MJ/kg以上の安定した発熱量を有している点が大きな利点であり、冷暖房・給湯・清掃工場の発電用燃料としての利用や、石炭との混合利用などが期待されている。RDFの品質基準は厳密に定められておらず、表1に示すような大まかな品質基準のみである。そのため製造時の条件や排出されたごみの成分により品質が異なっているのが現状である。

これらRDF等を取り扱う関係施設においては、操業当初から発熱・発火事故が多数発生しており、その事故発生頻度は $5 \times 10^2$ 件/年・施設と報告されている。これは一般的な危険物製造施設における事故の発生頻度（ $3 \times 10^4$ 件/年・施設）と比べて極めて高いといえる。これらの調査・報告を受け、平成17年12月にRDFを含む廃棄物固形燃料などの再生資源燃料が指定可燃物に追加された。

表1 RDF品質基準

| 項目  | 目標値                    |
|-----|------------------------|
| 形状  | おおむね円柱形                |
| 寸法  | 長さ10mm～100mm, 径15～30mm |
| 発熱量 | 総発熱量の平均値が12.5MJ/kg以上   |
| 水分  | 10%以下                  |
| 灰分  | 15%以下                  |

### 2.2 堆積物の蓄熱発火

廃棄物には発熱・発火危険性を有するものが多い。これは一般的に廃棄物が様々な化学物質の混合物であり、その大部分が有機物である事に起因している。堆積された有機

物は何らかの初期発熱が内部で進行し、発熱速度が放熱速度を上回ると発生した熱が内部に蓄積し、内部温度の上昇を引き起こす<sup>4)</sup>。また、この温度上昇により堆積物を構成する有機物の酸化が進行し、最終的に発火に至る可能性があることが知られている。しかし、廃棄物の様に被酸化性の異なる有機物が混在した系では、影響因子が複雑であり、初期酸化の機構及びその発火に至る詳細な条件はまだ十分に明らかとなっていない。従って、自然発火温度や発熱開始温度を測定し危険性の目安とすることが多い<sup>5)</sup>。本研究では、まず自然発火温度を測定し、次に発熱が蓄積する過程や酸化の開始温度及び酸化が促進される条件などを検討した。

### 3 実験

#### 3.1 試料

試料として用いたRDFは複数の製造所から提供を受けたものを使用した。これらのRDFの構成元素は元素分析により概ね炭素(50wt%)、水素(7wt%)、酸素(30wt%)、窒素(>1wt%)、硫黄(>0.10wt%)、塩素(0.5wt%)であり、また、一般的なRDFの成分分析の結果を表2に示す<sup>3)</sup>。通常RDFは、硬度を保つために約2%の水酸化カルシウムが添加され、水分は約10%以下で、外径15~30mm、長さ30~50mmに加熱圧縮成型されている。本研究では概ね一辺5mm以下に裁断したものや、凍結粉砕器により0.5mm以下に粉砕したものを使用した。

#### 3.2 実験装置

自然発火温度の測定にはリガク社製高圧示差熱天秤(高圧TG/DTA)およびSetaram社製熱流束型熱量計(C80)を用いた。酸素加圧下でのTG/DTA(熱重量・示差熱)測定による発火危険性の測定は、米国鉱山局が開発した石炭の火災危険性評価手法を改良したものであり、高圧TG/DTAや高圧DSCを用いて種々の物質の発火性評価が行われている<sup>6)</sup>。なお、C80は熱流束型の熱量計で、測定原理は示差走査熱量計(DSC)と類似しているが、測定試料容器と標準試料容器が分かれた双子型熱量計であることと、DSCに比べて容積の大きい円筒形試料容器(外径17mm、高さ80mm)を用いることが大きな特徴である。

断熱状態での発火に至る蓄熱の開始温度はARCを用いて測定した。ARCはステップ昇温測定と等温測定の二種類の測定方法があり、いずれの測定方法においても、0.02K/min以上の発熱が検知された場合には、試料と試料外部が同じ温度になる様にヒータを制御する擬似断熱状態での測定を行う。ARCは、断熱状態での試料の発熱挙

動を測定できることから反応暴走や蓄熱発火の危険性評価に利用されている。

## 4 結果及び考察

#### 4.1 自然発火温度に関する検討

高圧TG/DTAを用いて発火温度を測定した。試料には同一製造施設における製造ロット(Lot 1, 2)が異なる2種類のRDFを用いた。また、試料形状は、直径約3mm以下になる様に裁断したものと、凍結粉砕機を用いて粒径0.5mm以下に粉砕したものを使用した。測定条件は、試料量10mg、昇温速度20K/min、酸素圧力1MPa、測定回数は5回とした。測定結果を図1に示した。

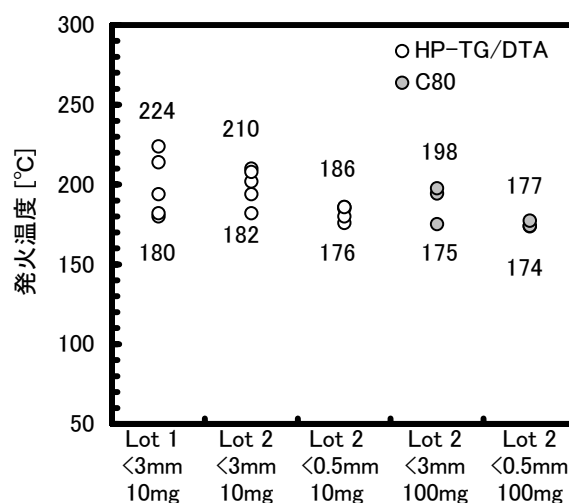


図1 発火温度の測定における粒径・試料量の影響

粒径3mm以下の試料の測定結果は、Lot1の発火温度が180~224°C、Lot2の発火温度182~210°Cであり、測定結果に大きなバラつきが生じた。凍結粉砕機を用いて粒径0.5mm以下に粉砕したものをを用いた測定(Lot2)では発火温度176~186°Cであった。これらの結果から、RDFの様に不均一な混合物の発火温度測定では、測定結果のバラつきを少なくするために、試料の粉砕等による含有物の均一化などの処理が必要であることがわかった。

また、発火温度と試料量の影響を検討するためC80を用いて測定を行った。測定条件は試料量100mg、昇温速度2K/min、酸素圧力1.5MPa、測定回数は3回とした。なお、C80はステンレス製の試料容器を用い、RDFの構成元素をC:50%、H:7%、O:30%と仮定して、これらが完全燃焼する為に必要な酸素量を算出し試料量に対する容器内の酸素量を決定した。高圧TG/DTAの場合と同様に二種類の粒径の試料を用いて測定を行った(図1)。凍結粉砕試料の発火温度は174~177°Cであり、高圧TG/DTAの結

表2 RDFの主な構成成分

| 紙・布類(w%) | 合成樹脂・ゴム類(w%) | 木・竹・わら類(w%) | 塵・芥類(w%) | 不燃物類(w%) |
|----------|--------------|-------------|----------|----------|
| 25~65    | 12~32        | 1~10        | 8~50     | 0~3      |

果とほぼ同じ値であった。裁断した試料に関して高圧TG/DTAの結果と比較すると、試料量の増加によりややバラつきが減っていることがわかる。以上の検討により、不均一な混合物の発火温度測定をある程度の精度で測定するためには、試料の粉碎や使用量の増加等による含有物の均一化などの処理が必要であり、試料量の増加よりも粉碎による均一化の方が、より効果が高いことがわかった。

発火温度を試料粒径で比較すると、試料粒径が小さいほど発火温度が低い傾向があった。これは紙ごみ等の試料を細かくすることで試料の表面積が増大し、熱分解時の重量減少やCOなどのガス発生量が大きくなる傾向や発熱開始温度が低下する傾向<sup>6,7)</sup>があることと同様で、自然発火に関わる熱分解ガスが生成しやすくなり、結果として発火温度が低下したものと考えられる。このことから、RDFの長期保存により粉化が起きた場合には発火危険性が増すことが予想出来る。なお、安全性の観点から発火温度は測定結果の最低値を代表値とした。

表3にRDFの主要な構成物質単独での発火温度を示す<sup>8)</sup>。RDFの発火温度はこれらのRDF構成物質の発火温度の何れよりも低かった。RDF中に含まれる金属などによる触媒効果や、油脂やプラスチックなどの有機物の成形・乾燥工程での酸化劣化による発火温度の低下と考えられる。

表3 RDF構成成分の発火温度

| 紙・布類  |     | 合成樹脂・ゴム類 |         | 木・竹・わら類 |     |
|-------|-----|----------|---------|---------|-----|
| 綿布    | 267 | PP       | 201     | 木粉(パイン) | 232 |
| 難燃化綿布 | 222 | PE       | 226     | 木粉(タケ)* | 227 |
|       |     | PET      | 460     | 木粉(スギ)* | 234 |
|       |     | ブチルゴム    | 185     | スギ(腐)*  | 203 |
|       |     | SBR      | 182-280 |         |     |

\*は今回測定した値

#### 4.2 断熱状態での発熱挙動に関する検討

貯層内部に堆積されたRDFは発生した熱量と外部へ放射する熱量のバランスにより蓄熱挙動が異なる。そこで、発生熱量全てが温度上昇に寄与する断熱状態での熱測定が、蓄熱発火危険性を評価する上で重要な指標となる。断熱条件下の測定にはARCを用いた。試料は3gのRDF及び水分添加したRDFを用い、試料容器は内容積9mlのチタン製球形容器を用い、雰囲気は1MPa酸素とした。なお、各試料につき3回測定して、発熱開始温度の最も低い結果を代表値とした。

ARCのステップ昇温測定による測定結果を図2(試料量3g水添加の無い試料)に示した。水を添加しない試料では試料容器温度が83°Cを超えた時点、水を添加した場合には試料容器内部の温度が71°Cを超えた時点で試料容器内部の発熱速度が0.02K/minを超え、発熱が開始した。発熱開始後の熱的挙動からRDFは断熱条件下では自己発熱によって発火温度にいたるまで内部温度が上昇することが確認された。また、ARC測定では金属試料容器の外壁

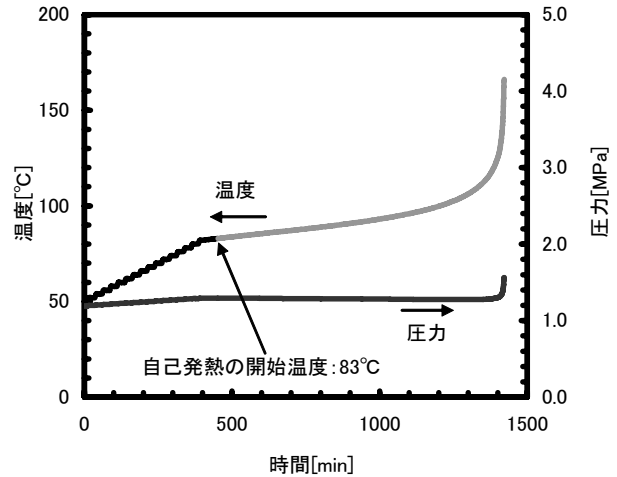


図2 断熱下でのRDF(水分添加無し)の発熱挙動

温度を測定しているため、以下の補正式により試料容器に奪われる熱を考慮に入れた補正を行う。なお、今回の測定条件での熱補正係数 $\Phi$ は1.96~2.00であった。

$$\Phi = 1 + (M_w \cdot C_{pw}) / (M_s \cdot C_{ps}) \quad (1)$$

$\Phi$ : 熱補正係数  $M_w$ : 容器重量[g]  $M_s$ : 試料重量[g]  
 $C_{pw}$ : 容器低圧比熱[J·g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]  $C_{ps}$ : 試料低圧比熱[J·g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

ARCによる断熱測定で得られた実測値をHuff法により $\Phi$ 補正を行い<sup>9)</sup>、補正した発熱速度曲線から求めた発熱開始温度(Tarc)、保持温度などの取り扱い温度から最大発熱速度を示す温度に達するまでの時間(TMR: Time to Maximum Rate)が24時間となる温度(ADT24)を算出した結果を表4に示した。また、発熱速度と温度の逆数との関係を図3に示した。なお、Huff法では反応次数(N)を仮定して擬反応速度定数を計算しアレニウスプロットを行うことができる。プロットが最も直線に近くなるときのNを反応次数とし、このときの傾きを活性化エネルギー(E)とす

表4  $\Phi$ 補正後のARCデータ解析結果

|           | 添加無し | 水分添加 |
|-----------|------|------|
| N[-]      | 0    | 0    |
| E[kJ/mol] | 109  | 89   |
| Tarc[°C]  | 74   | 63   |
| ADT24[°C] | 63   | 59   |

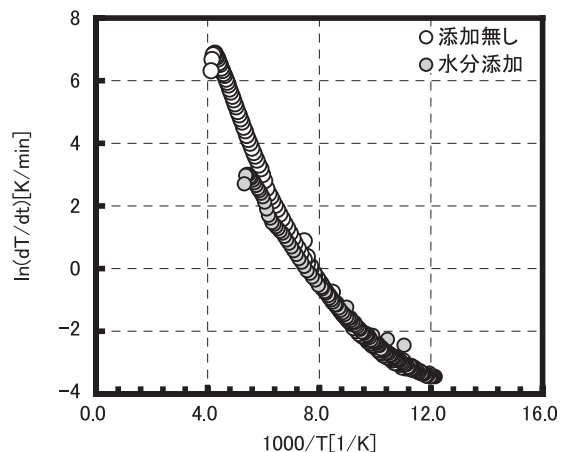


図3  $\Phi$ 補正後の自己発熱速度曲線の比較

る。水分添加した RDF と無添加 RDF の解析結果を比較すると、E および Tarc に関しては水分添加した RDF の結果の方が低い値となったが、自己発熱速度曲線及び ADT24 は類似した傾向を示した。これらの解析結果と、測定された発熱が通常微生物活動を行う温度範囲よりも高い温度範囲で大きな発熱速度を持つことから、ARC のステップ昇温測定では、発熱速度の遅い微生物発酵ではなく、酸化分解による発熱反応を評価していると判断した。したがって、発火温度にいたる過程での酸化分解による蓄熱を評価する手段としては有効であることが確認できた。以上の ARC を用いた検討により RDF は 80°C 前後から酸化分解による発熱が進行し、自己発熱により発火温度まで温度上昇する可能性があることがわかった。また、ARC 測定結果を用いた解析により推定される完全な断熱状態では酸化発熱開始温度がさらに低下する可能性があることが示唆された。

## 5 まとめ

同一の製造所で製造されたロットの異なる RDF に関して HP-TG/DTA により発火温度を測定したところ、174°C であった。ただし RDF の様に不均一な混合物の発火温度測定では、試料条件によっては測定結果に大きな幅を持つため、試料の粉碎による含有物の均一化や試料量の増加などの処理が必要であることがわかった。また、発火温度は試料粒径が小さいほど低くなる傾向があった。さらに、RDF の発火温度は RDF を構成する物質それぞれの単独での発火温度よりも低いことから、RDF 中に含まれる金属などによる触媒効果や、油脂やプラスチックなどの有機物の酸化劣化による発火温度低下効果などにより、発火危険性が増すことが示唆された。

ARC を用いた断熱状態での蓄熱性評価から、試料温度が 80°C 付近まで上昇すると酸化分解による自己発熱で発火温度まで温度上昇する可能性が判明した。また、この測

定手法が発火に至る比較的低温からの酸化反応の開始温度等を知る上では有効な評価方法であることがわかった。

以上の様に、各種熱分析機器などを組み合わせることで廃棄物の蓄熱発火危険性評価が行えることがわかった。しかし、RDF などの廃棄物の不均一性を考慮に入れた測定方法や測定条件を選択することも重要である。

今後は、少量試料による測定結果を実規模へスケールアップした際の相関関係を明らかにすることが重要な課題である。さらに、その他の廃棄物において同様の評価を行い、検討結果を蓄積・体系化することで新規の廃棄物や廃棄物利用燃料の蓄熱発火危険性簡易評価方法やスクリーニング手法の確立することが必要である。

## 文献

- 1) 三重県ごみ固形燃料発電所事故調査専門委員会：ごみ固形燃料発電所事故調査最終報告書（2003）。
- 2) 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（2003）。
- 3) 安原昭夫，松永充史，山本貴士，清水芳忠，若倉正英：第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，572-574（2005）。
- 4) 安全工学協会編：安全工学講座 1 火災，海文堂（1983）。
- 5) 若倉正英：活性炭の発火・爆発と危険性評価，活性炭の応用技術，テクノシステム，563-570（2000）。
- 6) 谷口美希，藤原健史，武田信生；環境工学研究論文集，36，391-401（1999）。
- 7) 豊吉史寛，三宅淳巳，小川輝繁，佐々木康成；火薬学会年会講演要旨集，37-38（2005）。
- 8) 駒宮功額他；化学物質の危険性予測データ，施策研究センター（1983）。
- 9) 菊池武史；ARC 測定データの実装置への適用方法，安全工学，40-2，pp.100-107（2001）。

## A study on heat accumulation mechanism of Refuse Derived Fuel

Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA, Masahide WAKAKURA and Mitsuru ARAI

Heat accumulation often occurs in piles of waste and recycled products in storage such as Biomass Fuel and Refuse Derived Fuel (RDF), and causes serious fire accidents. In order to prevent fire of waste storage and pile, the heat generation and accumulation mechanism of stored waste were investigated by calorimetric studies. As measurement samples, we used RDF and model materials of RDF such as polypropylene. The self-ignition temperature of RDF was evaluated to be about 174°C, which was lower than any other ignition temperatures of RDF model samples. Moreover in the range above 80°C, the oxidation reaction accelerates the heat accumulation of RDF, and eventually the reaction runs away to give self-ignition.