

RDFの低温酸化に関する研究

環境システムコース 環境安全システム工学 46754 高岡 央明

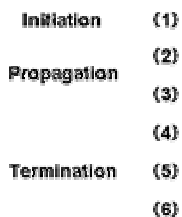
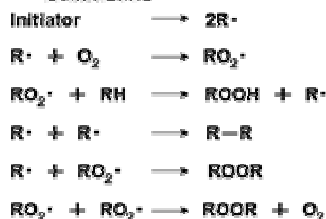
1. はじめに

RDFは、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・乾燥したのちに生石灰を混合して、圧縮・固化したものをさす。RDFは、減容化が可能となるため輸送や長期保管に適している、発熱量が4000~5000kcal/gと安定した発熱量を持つ、といった利点を有しており、発電用熱源、石炭との混合利用などとしての利用が期待され日本各地で導入されていった。しかし、技術導入後、貯蔵中に発熱・発火する事故が多発し(一般的な危険物施設における事故・火災発生件数の20倍の頻度で発生) 2003年8月には事故による死傷者の発生に至った。この事故後、RDFの発熱・発火の原因に関して調査・研究が行われ、既往の研究においてあげられた発熱要因から蓄熱発火メカニズムをまとめると、次のようになる。(1) 常温付近においては生物発酵が優先的に起こり、この生物発酵による発熱によって80程度まで上昇する(発酵に必要な微生物が80程度までにはほぼ死滅するため)(2) 130程度から顕著な自己発熱を示し発火に至る。

しかし、この間(80~130)の温度でどのような反応が起こっているのかは明らかになっていない上、含水率の低い(生物発酵が起こりえない)状況でも、RDFが発熱・発火する事故事例も報告されている。以上のことより、低温下での発熱メカニズムが十分に解明されたとはいえない。

この低温での発熱に関与していると考えられるのが有機物の酸化である。有機物の酸化は、通常低温では酸化発熱しないとされているが、劣化(部分的に酸化)している場合、酸化温度は低下する。RDFは製造過程でかなりの熱履歴を受けており、この熱履歴によってRDFに含有させているポリマーや不飽和脂肪酸の酸化が考えられる。そこで、低温下において劣化したポリマーや不飽和脂肪酸を開始剤としたRDFの自動酸化反応が起こり、それによって発熱している可能性が考えられる。

自動酸化反応



そこで、本研究ではRDFの低温での発熱メカニズムの解明を目的とし、RDFの低温酸化について検討した。

2. 実験

2.1 試料

有機過酸化物の発光強度測定は、Table1の試料を溶媒(水-tert-ブチルアルコール(1:1))で希釈したもののおよび次亜塩素酸ナトリウムを測定に用いた。

Table1 有機過酸化物

物質名	試薬メーカー
クメンヒドロペルオキシド (CHP)	日本油脂(株)
ターシャルブチルヒドロペルオキシド (t-BHP)	日本油脂(株)
ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド (IPBHP)	日本油脂(株)

RDFは、三重県のRDF貯蔵庫から手に入れたものを粉砕機で粒径0.5mm以下に粉砕し測定に用いた。

RDF含有成分から選定したRDFモデル物質をTable2に示す。プラスチックについては添加剤無配合の試料を用いた。ペレット状の試料は粉砕機で粒径0.5mm以下に粉砕し測定に用いた。

Table2 RDFモデル物質

RDF成分	モデル物質	備考
プラスチック	ポリプロピレン	パウダー、添加剤無配合
	ポリエチレン	ペレット、添加剤無配合
紙	セルロース	パウダー
油脂	リノール酸	

2.2 実験方法

2.2.1 化学発光の原理

RDFの低温酸化を化学発光測定によって検討した。化学発光は化学反応により励起された中間体が基底状態に戻るときに発光する現象であり、有機物の場合、次のようなメカニズムで発光すると言われている(Fig.1)。(1) ヒドロペルオキシドが自動酸化反応によって生成する。(2) 励起中間体がヒドロペルオキシドの分解によって生成する。(3) 励起中間体が基底状態に戻る際に光を放出する。本研究では、試料の熱酸化によって放出される化学発光をケミルミネセンスアナライザー(CLD100-FC, 東北電子産業(株))によって測定した。

化学発光

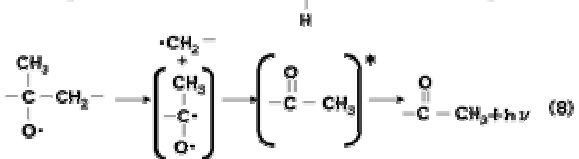


Fig.1 化学発光スキーム

2.2.2 化学発光測定

窒素および酸素雰囲気下において 30 から 150 まで昇温した際の試料の発光強度を測定した。測定条件は、昇温速度 2K/min、窒素流量 100ml/min、酸素流量 50ml/min、試料量 0.2g とした。

2.2.3 熱劣化試料の作成

RDF 中の低温酸化成分について検討するため、RDF モデル物質の熱劣化試料を作成した。試料の熱劣化は、1MPa に酸素加圧した圧力容器を恒温槽で数日等温保持することで行った。熱劣化の条件を Table3 に示す。

Table 3 熱劣化条件

物質名	保持温度	保持時間
ポリプロピレン	60	3日、5日、22日
	80	1日、2日、3日、5日
	100	1日、3日、5日
ポリエチレン	100	2日、7日
リノール酸	80	5時間、2日、7日
	100	5時間

3. 実験結果と考察

3.1 有機過酸化物の発光強度

CHP に次亜塩素酸ナトリウムを添加した際の発光量と CHP 分解率を測定した。測定は、2ml の CHP (0.4mol/l) に次亜塩素酸ナトリウムを 0.2ml、0.5ml、1ml 添加することで行った。発光量として次亜塩素酸ナトリウム滴下後 180 秒間の総和を用い、分解率はヨウ素滴定法によって求めた過酸化物価から求めた。

Fig.2 に示すように、発光量と分解量との間には強い正の相関がある。これから、過酸化物が分解することで発光すると考えられる。

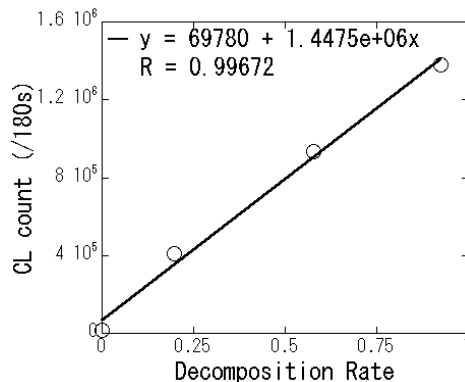


Fig.2 発光量と分解率の関係

3.2 RDF の発光強度変化

3.2.1 窒素雰囲気下における発光強度変化

窒素雰囲気において、発光強度測定をおこなったところ、温度上昇にともない発光強度の増加が見られ、最大値を示したのち減衰していく傾向がみられた。これから、RDF 中にすでにある程度発光成分が含有されていることが示唆される。この発光成分は RDF 製造中に加えられる熱履歴によって生成されるのではないかと考えられる。

3.2.2 酸素雰囲気下における発光強度変化

窒素雰囲気と同様に酸素雰囲気において、発光強度測定をおこなった。特徴として、酸素雰囲気での発光強度は窒素雰囲気での発光強度より大きく、最大値に到達後の発光強度の減衰がゆるやかであることがあげられる。以上の結果より、RDF 中の何らかの発光成分が自動酸化反応によって生成されていると考えられる。

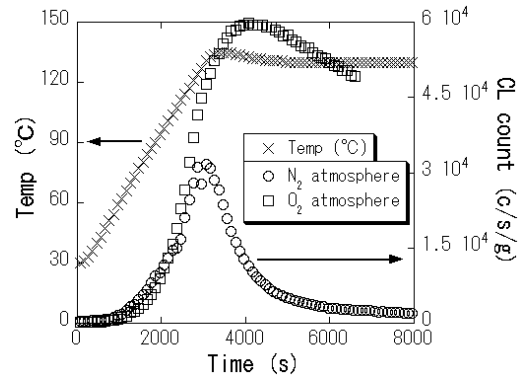


Fig.3 窒素下および酸素下における発光強度

酸素雰囲気における発光種を同定するために 80 における発光スペクトルを測定した。その結果、励起カルボニル (420-450, 530nm) および一重項酸素 (480,520,580nm) に由来する発光スペクトルが観察された。これより、RDF は低温で自動酸化反応が進行することが示唆される。

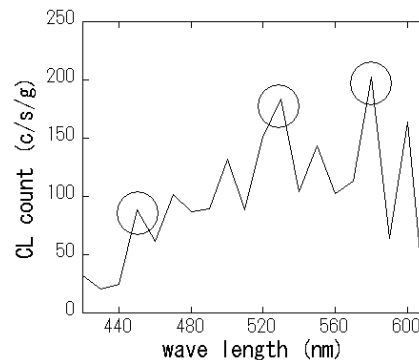


Fig.4 80 における発光スペクトル

3.2.3 雰囲気切り替えによる発光強度変化

発光スキームから発光には酸素の寄与が非常に大きいことがわかる。そこで、RDFの発光に対するO₂の影響をみる目的で、窒素雰囲気中で加熱したRDFに酸素を流入させた際の発光強度変化を測定したところ、Fig.5のような結果を得た。この結果から、発光を過酸化物によるものと仮定し速度論解析を行った。得られた結果が直線に乗ったので、ここから100付近におけるRDFの発光は含有している有機物の自動酸化によって生成された過酸化物によるものであると推測される。

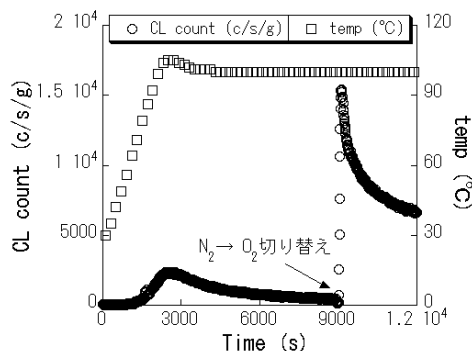


Fig.5 雰囲気切り替えによる発光強度変化(100)

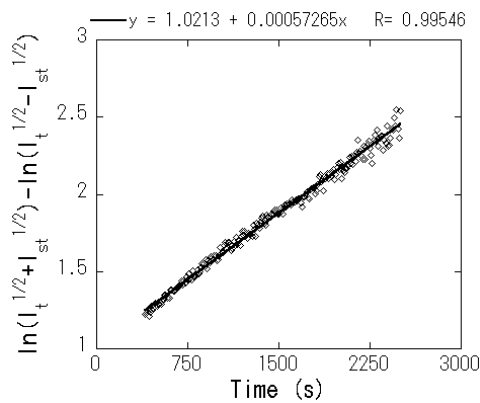


Fig.6 速度論解析(100)

3.3 RDFモデル物質の発光強度変化

3.3.1 酸素雰囲気下における発光強度変化

セルロース、ポリプロピレン、リノール酸を100で等温保持した際の測定結果をFig.7に示す。セルロースはポリプロピレンやリノール酸と異なり、長時間100で保持しても発光強度の増加が見られなかった。このことから、100以下ではセルロースの酸化は進まないと考えられる。一方、リノール酸およびポリプロピレンは誘導期を経た後、急激な発光強度の増加が見られた。これは、リノール酸およびポ

リプロピレンが100以下で酸化が進行していると考えられる。

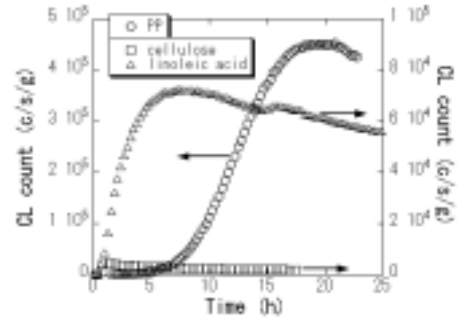


Fig.7 モデル物質の発光強度

3.3.2 酸素吸収量と発光強度

恒温槽において80で等温貯蔵したポリプロピレンの圧力変化を測定し、これから酸素吸収曲線を求めた。Table3に書かれている保持時間から酸素吸収量を求め、この値と熱劣化試料の最大発光強度との比較を行った。結果をFig.8に示す。酸素吸収量と最大発光強度との間に強い相関があることがわかった。この結果から、発光が自動酸化反応に関与していると考えられる。

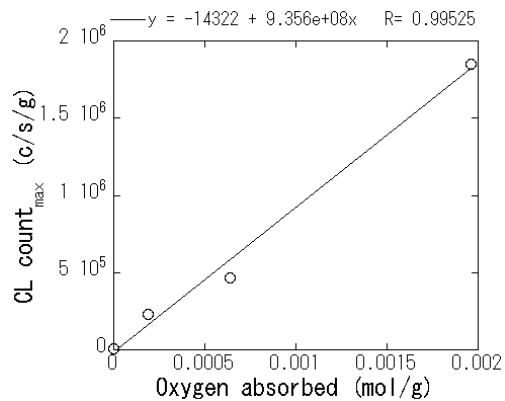


Fig.8 酸素吸収量と発光強度

3.3.3 熱劣化ポリプロピレンの発光強度変化

60、80、100で規定時間保持したポリプロピレンの最大発光強度をFig.4.6に示す。どの保持温度においても、酸化試料の最大発光強度は未劣化のものに比べ大きいことが観察され、保持温度が高いほど最大発光強度の増加が短い保持時間で見られた。これから、ポリプロピレンは、60という低温において酸化反応が進行すると考えられる。しかし、60および80と異なり、100では保持時間を延ばすと、逆に最大発光強度は小さな値となった。これは、100では、激しい酸化反応が進行し、その結果生成された過酸化物が分解したためだと考えられる。

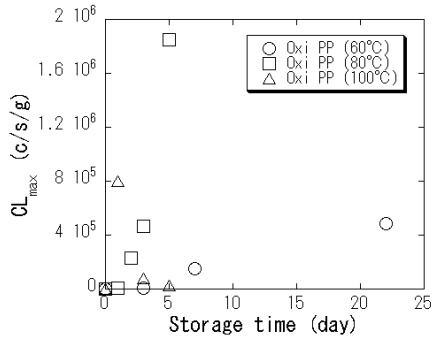


Fig.9 熱劣化ポリプロピレンの発光強度

劣化試料の initiator としての働きについて検討するため、劣化ポリプロピレン - 未劣化ポリプロピレン混合系の発光強度測定を行った。測定結果を Fig.10 に示す。どの混合試料についても、二山のピークを持つ発光が確認された。初めのピークが劣化ポリプロピレン中の過酸化分解に由来する発光で、二つ目の未劣化ポリプロピレンの酸化によって生成する過酸化分解による発光だと考えられる。劣化ポリプロピレンが入っている系は入っていない系に比べ後半のピークが早い時間に出る傾向が確認された。これは、劣化ポリプロピレン中の過酸化分解が initiator として働くことで未劣化ポリプロピレンの酸化速度が速くなっているためと考えられる。以上より、劣化試料が存在することで、全体の酸化が促進されることが示唆された。

3.3.4 熱劣化リノール酸の発光強度変化

80 および 100 で規定時間等温保持したリノール酸の最大発光強度を窒素下における酸化リノール酸の発光強度測定結果を Fig.11 に示す。リノール酸は数時間の保持時間から最大発光強度の増加が観察された。ポリプロピレンでは発光強度の増加が観察されなかったことから、リノール酸は非常に酸化されやすいと考える。また、80 で酸化させたリノール酸は保持時間二日の場合には保持時間五時間に比べ

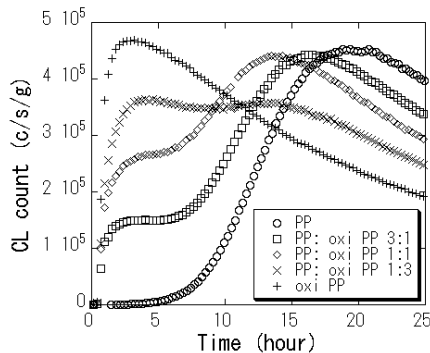


Fig.10 劣化 PP - 未劣化 PP 混合系の発光強度変化

最大発光強度の増加が見られたが、保持時間七日の場合には逆に最大発光強度の減少が見られた。ポリプロピレン同様にリノール酸も酸化分解が激しく進行していると考えられる。

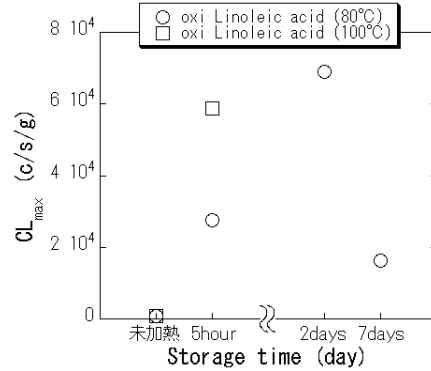


Fig.11 劣化リノール酸の発光強度

4. まとめ

本研究において低温での RDF の発熱メカニズムの解明を目的とし、RDF の低温酸化による発熱について検討した。RDF の発光強度測定を行うことによって、RDF 中には製造過程で生成されたと思われるヒドロパーオキサイドが存在し、これを initiator とした自動酸化反応が 130 以下の低温で進行していることが示唆された。さらに、RDF の構成成分から選定した RDF モデル物質について発光強度測定を行った結果、ポリプロピレンおよびリノール酸が低温酸化に大きく寄与していることがわかった。

これより、RDF の低温での発熱を防ぐためにプラスチックや不飽和脂肪酸の酸化を防ぐような対策をとる必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 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) 大澤 善次郎、ケミルミネッセンス - 化学発光の基礎・応用事例 (丸善, 2003)
- 3) G.A.George, Chemiluminescence at Nearly Ambient Conditions in "Luminescence techniques in solid state polymer research"(L.Zlatkevich, ed., M.Dekker, New York, 1989)
- 4) L.Zlatkevich, Chemiluminescence in evaluating thermal oxidative stability in "Luminescence techniques in solid state polymer research"(L.Zlatkevich, ed., M.Dekker, New York, 1989)