

平成 17 年度修士論文

RDF の低温酸化に関する研究

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境学専攻 環境システムコース

環境安全システム工学分野

46754 高岡央明



目次

第1章 序論	5
1.1 背景	6
1.2 廃棄物関連の事故例と事故要因	7
1.2.1 廃棄物関連の事故例	7
1.2.2 堆積廃棄物の発火事故における発熱要因	8
1.3 RDF の概要	9
1.3.1 RDF の現状	9
1.3.2 RDF の発熱・発火事故事例	9
1.3.3 既往の研究	11
1.3.3.1 熱発火理論式	11
1.3.3.2 RDF の発熱要因	13
1.3.3.2.1 生物発酵	13
1.3.3.2.2 有機物の化学酸化	13
1.3.3.2.3 無機成分の化学反応	13
1.3.3.2.4 高温 RDF の持ち込み	14
1.3.3.2.5 RDF の蓄熱発火メカニズム	14
1.3.3.3 有機物の低温酸化	15
1.3.3.4 化学発光	15
1.4 研究目的	17
1.5 研究方針・本論文の構成	17
第2章 有機過酸化分解時の発光強度測定	18
2.1 はじめに	19
2.2 実験	20
2.2.1 試料	20
2.2.2 化学発光装置による発光強度測定	20
2.2.2.1 装置概要	20
2.2.2.2 実験方法	21
2.2.3 C80 熱量計による発熱量測定	21
2.2.3.1 装置概要	21
2.2.3.2 実験方法	23
2.3 結果および考察	24
2.3.1 過酸化物種による発光強度変化	24
2.3.2 発光量と分解量の関係	25
2.3.3 二成分混合時の発光強度	26
2.3.4 発光強度と発熱量の関係	27
2.4 まとめ	28
第3章 RDF の発光強度	29
3.1 はじめに	30
3.2 実験	31

3.2.1 実験試料	31
3.2.2 化学発光装置による発光強度測定	31
3.2.2.1 装置概要	31
3.2.2.2 実験方法	31
3.3 結果および考察	32
3.3.1 形状による発光強度変化	32
3.3.2 発光強度の温度依存性	33
3.3.2.1 窒素雰囲気下	33
3.3.2.2 酸素雰囲気下	35
3.3.2.3 自動酸化反応の Initiaton 反応	37
3.3.3 雰囲気切り替えによる発光強度変化	38
3.4 まとめ	42
第4章 RDF モデル物質の発光強度	43
4.1 はじめに	44
4.2 実験	45
4.2.1 試料	45
4.2.2 化学発光装置による発光強度測定	45
4.2.2.1 装置概要	45
4.2.2.2 実験方法	45
4.2.3 熱劣化試料の発光強度測定	45
4.3 結果および考察	46
4.3.1 RDF モデル試料の発光強度変化	46
4.3.2 ポリプロピレン、ポリエチレンの発光強度変化	46
4.3.2.1 ポリプロピレンの発光強度と酸素吸収量の関係	47
4.3.2.1.1 酸素吸収挙動	47
4.3.2.1.2 速度論解析	48
4.3.2.1.3 発光強度と酸素吸収量との関係	50
4.3.2.2 劣化ポリプロピレンの発光強度測定	51
4.3.2.3 劣化ポリエチレンの発光強度測定	52
4.3.2.4 劣化試料の発光強度変化	54
4.3.2.5 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変化	55
4.3.2.5.1 ポリプロピレンの発光強度の再現性	55
4.3.2.5.2 混合系の発光強度変化	56
4.3.3 リノール酸の発光強度測定	57
4.3.3.1 発光強度の温度依存性	57
4.3.3.2 含浸状態のリノール酸の発光強度変化	58
4.3.3.3 劣化リノール酸の発光強度変化	60
4.3.3.3.1 窒素雰囲気下	60
4.3.3.3.2 酸素雰囲気下	61
4.4 まとめ	62
第5章 総括	63

付録 I C80 測定データ	65
II 劣化ポリプロピレンの ARC 測定	70
参考文献	77
研究成果発表実績	78
謝辞	79

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 背景

これまでに化学物質の安全な取り扱いに関して数多くの研究が成されてきた。化学物質は、その潜在的なエネルギー危険性や有毒性が十分認識されており、さまざまな研究者によって物質そのものの危険性評価や安全のための設備機器、反応プロセスの危険性評価手法などが開発され、設備・操作・管理面での安全対策がとられるケースが多い。

一方、廃棄物にも潜在的なエネルギー危険性や有毒性を有しているものが存在するが、構成成分がはっきりしない上に、「ごみ」という認識から抜け出せず、廃棄物の取り扱い時に安全性に対する認識不測に陥ってしまうケースが多々ある。このため、その危険性の把握や安全対策を十分に検討せずに取り扱ってしまう場面が増加している。

このような状況下で近年、廃棄物事故の事例が増加しており、特にリサイクル原料や廃棄物を集積地に堆積させた堆積廃棄物の発火事故が頻発している。廃棄物に関連した事故は、事故原因が不明であることも多く、そのため対策も対症療法的になりがちであり本質的な事故防止の対策とは言えない。

以上より、廃棄物事故の本質的な防止対策を得るには、より詳細な事故原因の究明をしていく必要がある。

1.2 廃棄物関連の事故事例と事故要因

1.2.1 廃棄物関連の事故事例

ここでは、最近一年間に起きた比較的大きな廃棄物による火災・爆発事故事例を紹介する。

Table 1 は、最近一年間に起きた比較的大きな廃棄物による火災・爆発事故事例である。発生年月、発生県、事故の概要、事故の形態を示した。この表から、廃棄物事故の中でも特に堆積された RDF、RPF、廃タイヤ、廃木材などの蓄熱によって発生する堆積火災の事故発生件数が多いことがわかる。このような火災は、消火水が堆積物の内部に浸透しにくいことから消火に長時間を有する上、廃棄物中の有毒物が消火水によって周辺環境に漏洩する可能性があるなど、大気、河川、地下水の汚染によって、市民に被害を及ぼす事例も多い。

Table 1.1 近年発生した廃棄物による火災・爆発事故¹⁾

年月	県	事故概要	事故形態
05/06	愛知	廃タイヤやタイヤを裁断したチップ250トンを堆積した。廃タイヤ置き場の火災で、百数十トンのタイヤと敷地内のトレーラーを焼失し、13時間後に鎮火した	堆積火災
05/06	愛媛	産業廃棄物処理会社のピットから、焼却用の段ボール、木くずなどがくすぶり、4時間半後に消火した	堆積火災
05/06	岐阜	産業廃棄物中間処理会社に野積みされた廃木材が火災となり、出火から40時間後に鎮火した	堆積火災
05/05	三重	RDFにすごみを細かくする破砕機と集じん機をつなぐ配管で火災が発生した。内部に約60℃のRDF残さなどがつまり、熱を持って発火したとみられる	堆積火災
05/05	福岡	産業廃棄物処理工場の廃プラスチックや油泥の保管場所の火災で、3人がやけどした。焼却炉にクレーンで油泥を運んでいたところ、油泥から火が出ていたため、保管場所に戻したという	堆積火災
05/04	秋田	市営清掃センターの不燃物処理破砕機室で爆発があった。けが人はなかったが、破砕機のカバーがめくれ、入り口の鉄扉のかんぬきが折れ曲がるなどの損害が出た	気体爆発
05/04	山口	鉄鋼リサイクル業の、使用済みスプレー缶やリチウム電池などを保管する倉庫から出火、爆発し炎上した。小爆発を繰り返しながら倉庫2棟全焼した。消防団が煙を吸い病院に運ばれた	反応火災
05/02	群馬	産業廃棄物分別処理置き場約700平方メートルが焼けた。プラスチックや鉄くずなどが高さ約5mにわたり積まれ、出火当時は操業を終えていた	堆積火災
05/02	大阪	産業廃棄物センターで爆発が起こり、従業員2人がやけどを負った。トラックに汚泥を積み込んだあと、アルミ廃材を積もうとした際、爆発が起こったという。炎と黒、黄、青色の猛煙が上がったという。汚泥から酸やアルカリを取り除き中和処理し、高温で焼却し乾燥濃縮する工程がある	反応火災
05/02	長野	廃棄物処理業の工場を全焼した。発泡スチロールの溶解炉が火元とみられる	漏洩火災
05/02	大阪	ごみ処理施設の破砕処理施設内で爆発があり作業員が負傷した。破砕機にごみを運ぶベルトコンベヤーの上で家庭用のガスボンベが破裂した	気体爆発
04/10	熊本	新焼却炉のシャフト式ガス化溶解炉の火災。高濃度の酸素を送りながら高熱で焼却し、炉内のごみは溶解してスラグになりリサイクルされる。スラグ冷却槽に送られる溶解灰が通常より多く流れ、過熱により出火したらしい	過熱火災
04/09	福岡	廃カーバイド処分場で、突然爆発が起きた。一人が重いやけどを負い、二人も軽いやけどを負った。処分場は屋外にあり、三方をブロック塀で囲まれている。ショベルカーで廃カーバイドを搬入し、ブロック塀の外側から処分場にホースで散水し完全燃焼させ、産業廃棄物として処分している	反応爆発
04/09	福井	廃棄物処理工場で酢酸廃液貯蔵タンクが爆発。廃液が漏れて火災となった。タンクローリ運転手が全身やけどで死亡。酢酸をタンクに移し変えた後、片付け中に引火した。	漏洩爆発
04/08	福岡	RDFセンターの破砕した可燃ごみに熱風を吹きつけ、乾燥させる乾燥機の入り口付近で炎が上がった。乾燥機を一人で点検中の従業員が顔や背中に大やけどを負った。	過熱火災
04/07	宮城	RPF製造工場から出火全焼した。工場内の廃プラの燃える勢いが強く、8時間後に鎮火した。出火当時工場は操業時間外で従業員はおらず、出入り口も施錠されていた	堆積火災
04/07	静岡	清掃工場の焼却灰を固形化する「灰溶融炉」が爆発し、同炉周辺で火災が発生した。溶融炉の壁に長円形の穴が開いており、この穴から高温の廃棄物が流れ出て火災や爆発につながったとみられる。溶融炉の壁の冷却不調で穴ができた可能性を指摘された。	漏洩爆発
04/04	長崎対馬	産業廃棄物埋め立て地の火災が2ヶ月燃え続け、周辺から「子供がせき込む」などの苦情が寄せられ、大気中のダイオキシン濃度が環境基準の約2倍で、フェノール類も排水基準の約11倍など7項目で基準を超えていた。自然発火が原因と見られる	堆積火災

1.2.2 堆積廃棄物の発火事故における初期発熱要因

ここでは、堆積廃棄物の発火事故における初期発熱要因について紹介する。

Table 2 は、堆積廃棄物の発火事故における主な初期発熱要因物質とその発熱要因と推定されているものである²⁾。一口に廃棄物といっても、木材チップや石炭のように単成分で含有成分が既知のものから、RDF や生ごみのような多くの物質が混合されている上に含有成分を正確に把握することができないものまで様々なものが存在している。特に、混合物の場合、発熱要因が非常に多くなるので事故原因の究明が非常に困難なものになっている。

そこで、本研究では、事故原因の解明が十分にされていない混合系廃棄物に着目し、その代表物質として RDF(Refuse Derived Fuel)を選定した。

Table 1.2 堆積廃棄物の事故原因物質と発熱要因

構成成分	発熱要因物質	発熱要因
単純 ↓ 複雑	木材チップ	発酵
	牧草	発酵
	石炭	有機物の酸化
	油脂付着物	有機物の酸化
	RPF	有機物の酸化
	生ごみ	発酵 有機物の酸化
	RDF	発酵 有機物の酸化 金属の酸化 成型時の蓄熱

1.3 RDF の概要

1.3.1 RDF の現状

RDF は、「Refuse Derived Fuel」の略であり日本語では「ごみ固化燃料」と訳される。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・乾燥したのちに生石灰を混合して、圧縮・固化したものをさす。RDF には、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適している、発熱量が 4000～5000kcal/g と安定した発熱量を有している、といった利点があり冷暖房・給湯・清掃工場の発電用熱源、石炭との混合利用などとしての利用が期待されていた。Table 3 に RDF の品質基準を示すが、ここからわかるように RDF の品質は厳格な基準で定められているわけではない。

この RDF および類似した性状を有すると考えられる RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel) の関係施設について過去消防庁によって調査が行われ、現在全国各地で技術導入が行われていることがわかった。

Table 1.3 RDF 品質基準³⁾

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3000kcal/g以上
水分	10%以下
灰分	15%以下

Table 1.4 RDF・RPF 関係施設

調査対象	全都道府県に存するRDF・RPF関係施設	
関係施設	あり	42都道府県
	なし	5県
施設数	RDF関係施設	126施設
	RPF関係施設	105施設
	合計	231施設 (229事業所)

1.3.2 RDF の発熱・発火事故事例

RDF 等関係施設においては、操業開始から現在までに 66 施設で 79 件の発熱・発火現象が発生しており、事故発生頻度は 5×10^{-2} 件/年・施設である。一般的な危険物製造施設における事故発生頻度 (3×10^{-4} 件/年・施設) と比べると、極めて高いといえる。以下で、RDF に関する事故事例のうち、RDF 貯蔵槽でおきた事故・トラブルについて紹介する。

(1) 三重ごみ固形燃料発電所爆発事故

三重県企業庁の三重ごみ固形燃料発電所（三重県桑名郡多度町）において、平成14年12月23日、ごみ固形燃料を保管するサイロ貯蔵槽下部で一部のごみ固形燃料が発火し、貯蔵槽内への散水などにより消火するという事故が発生した。

このため、サイロの使用を休止し、槽内のごみ固形燃料の取り出し及び点検を行うとともに、事故再発防止のために搬入するごみ固形燃料の性状改善対策を要請した後、平成15年2月26日からサイロによる保管を再開した。

しかしながら、平成15年7月27日、貯蔵槽内のごみ固形燃料の発熱・発火が確認された。発熱・発火したごみ固形燃料の取出し及び貯蔵槽の冷却を実施しようと試みるも難航していたところ、平成15年8月14日3時10分ごろ、貯蔵槽下部で爆発が起こり、吹き出した高温のRDFで作業員4名が火傷を負った。事故後、消防署に通報し以後は消防本部による消火活動が開始された。しかし、平成15年8月19日14時18分ごろ、消火活動中に貯蔵槽上部で大爆発が起き、貯蔵槽屋上部分が吹き飛び、その上で作業していた消防職員2名が死亡、作業員1名が負傷した。爆発事故以後、大量放水を断続的に行いながら、残留していたRDFを排出していき、9月27日に鎮火が確認された。

(2) 大牟田リサイクル発電所発熱トラブル

大牟田リサイクル発電(株)による「大牟田リサイクル発電所」(福岡県大牟田市)において、平成15年9月23日、ごみ固形燃料を保管するサイロ貯蔵槽(三重ごみ固形燃料発電所のサイロと同種のもの)の内部のセンターコーン(貯蔵槽内底部中央の突起状設備)付近の温度が、約2℃上昇する異常を確認した。

このため、貯蔵槽下部コンベアの点検孔を明けたところ白煙を確認し、さらに、底部の払い出しコンベアから炭化したごみ固形燃料が搬出されていることを確認した。

そのため、貯蔵槽底部から窒素ガスの注入を行いつつ、槽内のごみ固形燃料を取り出し、11月23日に取出しを完了した。

(3) 石川北部 RDF センター発熱トラブル

石川県アール・ディ・エフ広域処理組合が設置する「石川北部 RDF センター」(石川県羽咋郡志賀町)において、平成15年10月15日、ごみ固形燃料を保管するサイロ貯蔵槽(三重ごみ固形燃料発電所のサイロと同種のもの)の上部温度が数℃上昇する異常を確認した。そこで、上部のごみ固形燃料の表面温度を測定したところ、40℃程度(通常は室温程度)になっていることを確認した。

このため、窒素ガスを注入しつつ、ごみ固形燃料の取出しを行ったところ、平成15年10月16日に底部の払い出しコンベアから燻った状態のごみ固形燃料が搬出されていることを確認した。

その後、取出し作業を中止して窒素ガスの注入を継続し、酸素濃度や温度が低下し安定な状態になったことを確認した後、取出しを再開した。

1.3.3 既往の研究

1.3.3.1 熱発火理論式

堆積廃棄物のように、物質内部での比較的ゆっくりとした発熱反応で発生した熱が蓄積され、その物質の温度が上昇し、着火に至る現象を自然発火という。自然発火が起こるかどうかは、反応による発熱量と周囲への放熱量との熱収支で決定される。すなわち、たとえ発熱量が大きくても放熱量がそれ以上に大きければ蓄熱せず、逆に微小な発熱量でも周囲への放熱がない場合は蓄熱が進行し発火に至る恐れがあると言える。

自然発火における蓄熱を式で表すと、次のようになる。

$$C_{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = Q_r - Q_c \quad (1.1)$$

ここで、 C は比熱、 ρ は密度、 T は温度、 t は時間、 Q_r は発熱速度、 Q_c は放熱速度である。

発熱速度 Q_r は、Arrhenius の理論に従うと仮定し次式で与えられる。

$$Q_r = C^n (-\Delta H_r) Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.2)$$

ここで、 C は濃度、 $(-\Delta H_r)$ は単位質量あたりの反応熱、 R は気体定数、 T は温度、 E は活性化エネルギー、 Z は前指数因子である。

一方、放熱速度 Q_c は、堆積廃棄物のような固体の場合、Frank-Kamenetskii の理論^{4),5)}で表される。Frank-Kamenetskii の理論は、Fig1.1 で示すように、物質内の温度分布を考慮し、物質表面の温度は環境温度に等しいと仮定したもので、放熱は Fourier の放熱理論に従うとした理論である。

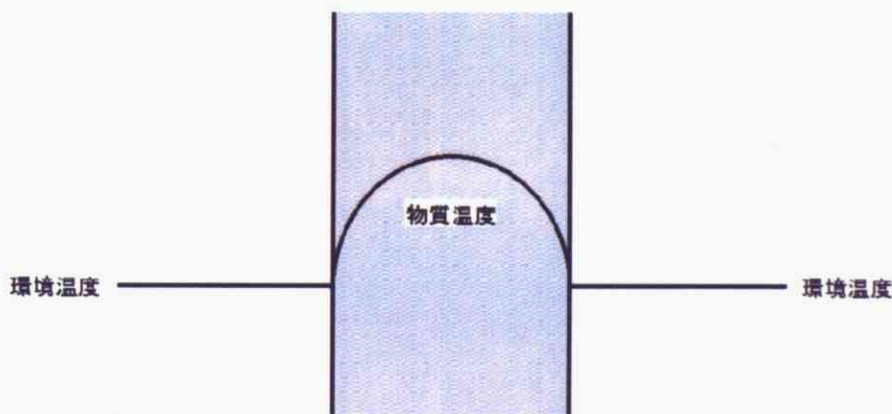


Fig.1.1 Frank-Kamenetskii モデルの模式図

Frank-Kamenetskii の理論は、放熱は物質内の熱伝導によるものとして、放熱速度 Q_c を次式で与えている。

$$Q_c = -\lambda^2 T \quad (1.3)$$

ここで、 λ は熱伝導率である。

等方一次元モデルでは式 (1.3) は次式で与えられる。

$$Q_c = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1.4)$$

ここで、 j は形状によるパラメーター（無限平板=0，無限円筒=1，球=2）。

境界条件は、円筒と球の半径、平板の厚さの半分を r とすると、中央での温度勾配が 0、系表面での温度が外部温度に等しいとする。

式 (1.2) と式 (1.4) を式 (1.1) に代入し、 $(T-T_a) \ll T_a$ と仮定して、次の無次元数を用いると、式 (1.5) が得られる。

$$\text{無次元温度} \quad \theta = (E/RT_a^2)(T-T_a)$$

$$\text{無次元時間} \quad \tau = (\lambda/C_v \rho r^2)t$$

$$\text{無次元座標} \quad Z = r/a$$

$$\text{無次元反応速度} \quad \delta = (QZ/\lambda)r^2 C^n (E/RT_a^2) \exp(-E/RT)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \frac{j}{Z^2} \frac{\partial \theta}{\partial Z} + \delta \exp \theta \quad (1.5)$$

境界条件は以下の通り

$$Z=0 \text{ のとき } \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0 \quad Z=1 \text{ のとき } \theta = 0$$

これらの境界条件を元に式 (1.5) を解き、着火の限界を求めると δ_c の値として次の結果が得られる。

$$\text{平行平板 } (j=0) \quad \delta_c = 0.88$$

$$\text{無限円筒 } (j=1) \quad \delta_c = 2.00$$

$$\text{球 } (j=2) \quad \delta_c = 3.32$$

以上の結果より、次の条件になるほど低い温度で着火することがわかる。

- i) 発熱量が大きい
- ii) 熱伝導率が小さい
- iii) 活性化エネルギーが小さい
- iv) 可燃性物質の寸法が大きい
- v) 圧力が高い

1.3.3.2 RDF の発熱要因

三重県で起きた RDF 貯蔵庫での爆発事故後、事故原因に関する様々な調査・研究が行われた。その中で、RDF の発熱原因として主なものを以下に示す⁶⁾。

1.3.3.2.1 生物発酵

RDF は主成分がごみであるため、多くの微生物が生息しており、含水率が 10%を越えると生物発酵が起こる可能性がある。環境省の報告書資料⁷⁾に記載された例では、含水率が 15%では 5 日目から、含水率 10%では 10 日目から生物発酵に起因する発熱が見られている。生物発酵による発熱は好氣的条件で大きく、嫌氣的条件ではわずかの発熱しか観測されなかった。また、含水率が 15%以上でも、RDF の原料となるごみの種類によっては生物発酵での発熱が少ない場合も観察されている。

製造されたばかりの RDF は水分含量が 10%以下なので、生物発酵による発熱は起こり得ない。そのため、発熱するためには何らかの吸湿あるいは吸水が必要であると考えられる。また、生物発酵による発熱で上昇する温度の上限は約 75 度～80℃で、90℃を超えることはないと報告されている。

1.3.3.2.2 有機物の化学酸化

有機物は、空気との接触により酸化反応およびそれによって生成された過酸化物の分解等の化学反応によって発熱することが知られている。一般に化学反応の速度は、その温度に深く関係しており、温度が 10℃上昇する毎に反応速度は 2～3 倍というように増加していく。そのため、常温においては殆ど反応をしない物質でも、間接的に加熱される環境に置かれたり、非常に断熱性の高い条件に置かれたりすることにより、反応によって発生した熱が蓄積され、その温度上昇によってさらに反応が進むことで、加速度的に高温度になり発火点に至ることが考えられる。

このような現象の例としては、次のような事件事例があげられる。

- ・石炭の低温酸化反応
- ・下水汚泥炭化物の発熱・発火
- ・堆積したシュレッダーダストや廃プラスチック類の火災
- ・天ぷら油のあげかすの火災

1.3.3.2.3 無機成分の化学反応

RDF には、原料から持ち込まれる金属類（その大半が磁選機をくぐりぬけた銅や真鍮、アルミなど）と成型工程で添加される消石灰の化学反応による発熱の可能性が考えられる。

金属類のなかでもアルミニウムは非常に反応性の高い金属であり、水や消石灰との反応による反応熱で RDF が加熱される可能性が考えられる。しかし、RDF 中に含まれているアルミニウムは数%以下であるため、この反応による温度上昇は 1～2 度程度であることが実験的に確か

められている。

消石灰は pH を上げて生物発酵を抑えることを目的に加えられている。一方、消石灰は二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムに変化するが、そのときの反応熱で RDF が加熱される可能性がある。その反応熱による温度上昇は最大でも 10℃程度であり、発熱が短時間で終わってしまうことがわかっている。

以上より、RDF の場合、発熱に対する無機成分の化学反応による発熱の寄与は非常に小さいといえる。

1.3.3.2.4 高温 RDF の持ち込み

RDF 製造施設での事故のいくつかは、高温の RDF が発生したことで起こっており、ある温度域から高温側では RDF が自己発熱的に温度上昇して発火すると考えられる。

*自己発熱：雰囲気温度を上げていくと、物質が酸化反応により発熱し、その熱で自身の温度を上げていく現象を指す。

三重県では、「危険物の輸送に関する国連勧告に基づく試験」に準じて、ワイヤーバスケット法で RDF の自己発熱性試験を行い、その結果 130℃以上で顕著な自己発熱を示すことが明らかになっている。

ただし、ほとんどすべての RDF 製造施設では高温の RDF を排出しないよう温度管理が徹底されており、高温 RDF の持ち込みが起こることはまれなことだと考えられる。

1.3.3.2.5 RDF の蓄熱発火メカニズム

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。この低温下での発熱要因を解明することで、自己発熱温度までの到達、つまり発火へと至るのを防ぐことができると考えられる。

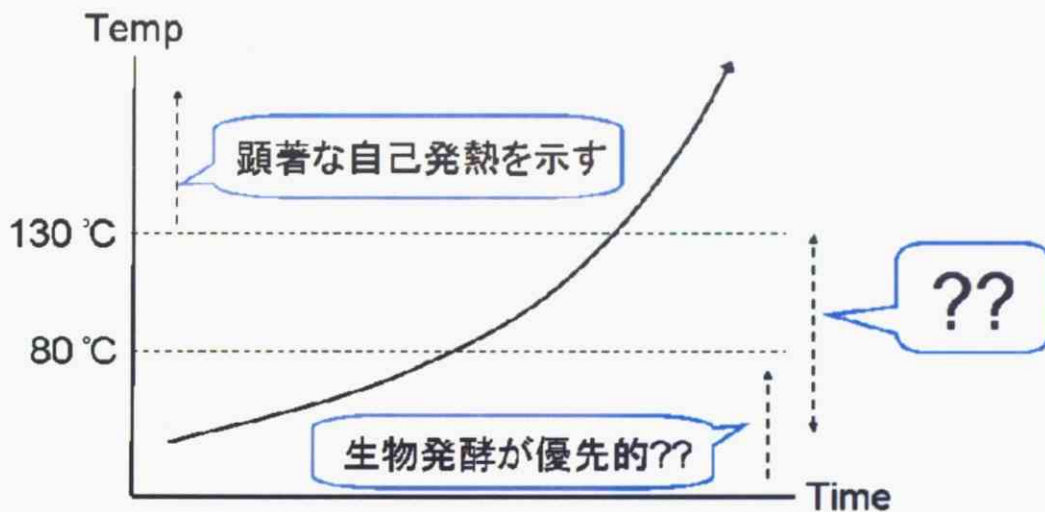


Fig.1.2 RDF の蓄熱発火メカニズム

1.3.3.3 有機物の低温酸化

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言われているが、劣化（部分的に酸化）している場合、酸化温度は低下することが知られており、劣化試料を含む系では低温酸化が起こる可能性が考えられる。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 に含有されているポリマーや不飽和脂肪酸が酸化している可能性は十分に考えられる。そこで、低温下における RDF 蓄熱メカニズムについて次のようなモデルを考えた。(1) 製造過程の熱履歴によって、RDF 中の有機物が酸化劣化する、(2) 劣化有機物を開始剤とした RDF の自動酸化反応が起こる、(3) 自動酸化反応による熱によって RDF の温度が上昇するとともに、酸化反応がさらに促進される、(4) 自己発熱温度に到達する。

1.3.3.4 化学発光

低温での有機物の酸化反応は非常にゆっくりとした反応で、一般的に使用されている DSC や C-80 のような熱量計では、発熱を検出できない可能性がある。そこで、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⁸⁾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.1.3)。(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ッ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。ケミルミネッセンスアナライザーは、発光を光子のレベルで高感度に測定することができるので、反応初期過程における試料の変化を捉えることができると考えられる。

自動酸化反応



化学発光

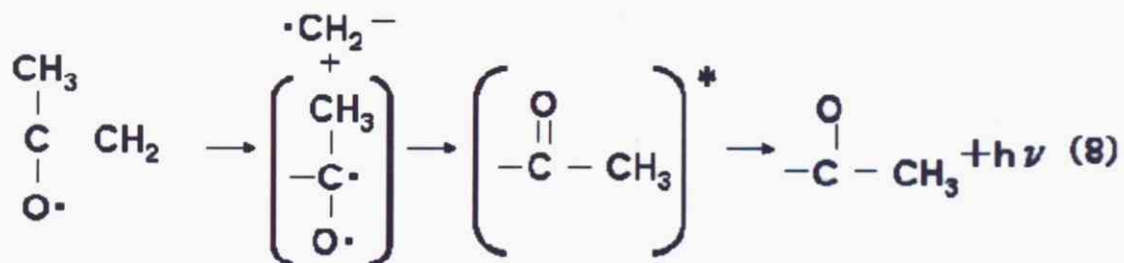


Fig.1.3 化学発光スキーム^{9), 10)}

1.4 研究目的

化学発光測定装置ケミルミネッセンスアナライザー（東北電子産業社）は、昇温操作、雰囲気置換などの操作が可能であり、発光をフォトンのレベルで高感度に測定することができるので、反応初期過程における試料の変化を捉えることができると考えられる。本研究では、RDF および RDF 構成物質について化学発光測定を行うことで、RDF の低温酸化反応による発熱について検討し、低温での発熱メカニズムを解明することを目的とする。

1.5 研究方針・本論文の構成

第2章では、有機物の酸化反応によって生成する過酸化物の定量的評価が可能であるか検討するため、有機過酸化物分解時の発光強度測定を行った。定量的評価は、過酸化物を分解させた際に放出される発光量とヨウ素滴定によって求めた過酸化物分解量を比較することで行った。また、複数成分が混合した際の発光強度変化および発光量と発熱量との関係についても検討した。

第3章では、RDF の低温酸化について検討するため、RDF の発光強度測定を行った。具体的には、窒素雰囲気下での測定から RDF 中過酸化物の熱分解挙動について、酸素雰囲気下での測定から RDF の酸化反応について検討した。

第4章では、RDF 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。RDF モデル物質として、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、リノール酸を用い、これらについて熱劣化させた際の発光強度を測定することで、RDF 中の低温酸化成分について検討した。

第5章では、総括を行った。

第 2 章

有機過酸化物分解時の発光強度測定

第2章 有機過酸化分解時の発光強度測定

2.1 はじめに

ポリマーや不飽和脂肪酸などの場合、酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドが分解していく過程で化学発光を生じることが知られている。そのため、酸化の程度を評価するには、ヒドロパーオキシドの量を測定することが必要となると考えられる。また、RDFのような廃棄物が主成分の物質の場合、物質中に存在するヒドロパーオキシドは一種類ではなく数種類存在していると考えられるため、もし複数成分存在時にヒドロパーオキシドの発光が促進、阻害されることがあると化学発光による評価は困難になる。そのため、複数成分存在時の発光量について検討を行う必要があると考えられる。さらに、ヒドロパーオキシドの分解の際には、エネルギーは光のほかに熱の形で放出されることはよく知られているので、光と熱の間には相関があると考えられる。

そこで、化学発光測定を用いたヒドロパーオキシド分解量の定量的な評価、複数成分存在時のヒドロパーオキシドの分解量の評価、発熱量と発光量との関係について検討するため、有機過酸化分解を用いた化学発光測定および発熱量測定を行った。

2.2 実験

2.2.1 実験試料

実験試料は、以下の試料を溶媒（水-tert-ブチルアルコール（和光純薬）（1:1））で希釈したものおよび、次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）を用いた。

Table 2.1 実験試料

物質名	分子式	試薬メーカー	備考
クメンヒドロペルオキシド (CHP)	$C_9H_{12}O_2$	日本油脂(株)	純度81~83%
ターシャルブチルヒドロペルオキシド (t-BHP)	$C_4H_{10}O_2$	日本油脂(株)	純度69%
ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド (iPBHP)	$C_{12}H_{18}O_2$	日本油脂(株)	純度50%

次亜塩素酸ナトリウムは、強力な酸化剤である。今回の測定では、過酸化剤分解剤として次亜塩素酸ナトリウムを使用した。

2.2.2 化学発光測定装置による化学発光測定

2.2.2.1 装置概要

化学発光測定には、東北電子産業（株）製 CLD-100FC を使用した。装置の概略図を Fig.2.1 に示す。この極微弱発光測定装置は、 10^{-13}Wcm^{-2} 以下のごく微弱な光を光電子増倍管で増幅し、光をフォトンの単位で計数する単一光子計数法（シングルフォトンカウンティング法）が用いられている。さらに、加熱測定が可能で、雰囲気ガスの切り替えも可能である。化学発光測定は、食品化学、化学工業、生物化学、物理化学など様々な分野で使用されている。¹¹⁾

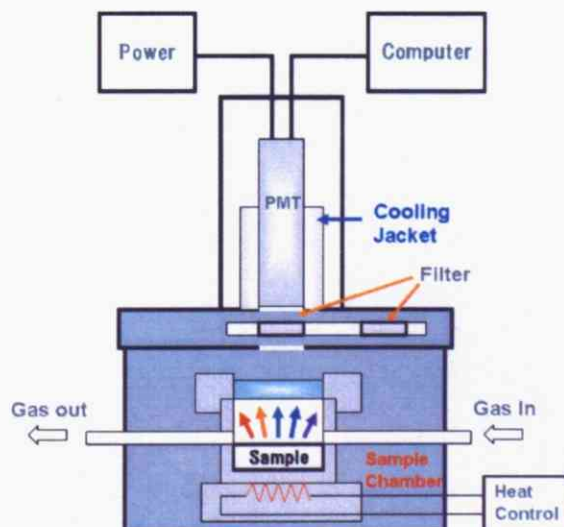


Fig.2.1 化学発光測定装置概略図

2.2.2.2 実験方法

2.2.1 の試料について、化学発光測定装置を用いて空気雰囲気下 30°C で等温保持し、発光強度が安定した後に次亜塩素酸ナトリウムを添加した際の発光強度変化を測定した。発光強度の測定を行うと、Fig.2.2 のような時間 vs. 発光強度のプロットが得られる。発光量として、次亜塩素酸ナトリウム滴下後 180 秒間の発光強度の総和から溶媒に対して同様の操作をした際の値を除いたものを用いた。

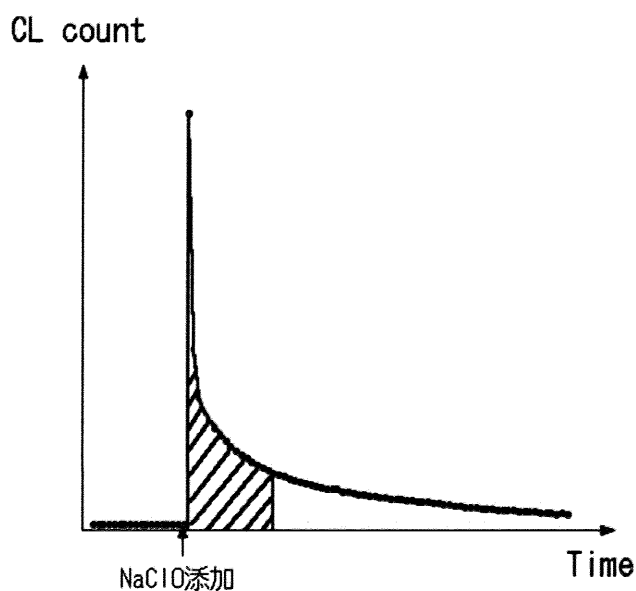


Fig.2.2 発光強度測定例

2.2.3 C80 熱量計による発熱量測定

2.2.3.1 装置概要

C-80 は SETRAM 社が開発したグラム単位の試料の熱量が測定可能な高感度の熱流束型熱量計である。

装置の概略図を Fig.2.3 に示す。C-80 は、固体または液体試料数 g を対照容器と同時に加熱し、相対的な熱流束の変化を測定する。従って、示差走査熱量計 (DSC) のマクロタイプとも考えられる。しかし、DSC と比べて測定試料量が多く、そのため微量な熱的变化を検知することができる。また、混合、攪拌、ガス流通など多様な条件に対応する試料容器類が準備されていることにも特徴がある。以下に装置概略仕様を示す。

温度範囲：室温～300℃
圧力範囲：大気圧～30MPa
検出限界：10 μ W
 : 1mJ (反転なし)
 : 5mJ (反転機構を使用)
時定数 : 100s (空容器)
 : 250s (充填)
昇温速度：0.1～2K/min
本体 : 高さ 600mm、30kg

有機過酸化物に次亜塩素酸ナトリウムを添加させた際に発生する過酸化物の分解熱を測定するためには、攪拌、混合ができグラム単位の試料で分析できる C-80 による発熱量測定が適していると考えられる。

C-80 に使用される容器は、バッチ式容器、メンブレン容器、ガス流通容器など様々な使用がある。本研究では、有機過酸化物と次亜塩素酸ナトリウムの混合に重点を置き、メンブレン容器を使用した。

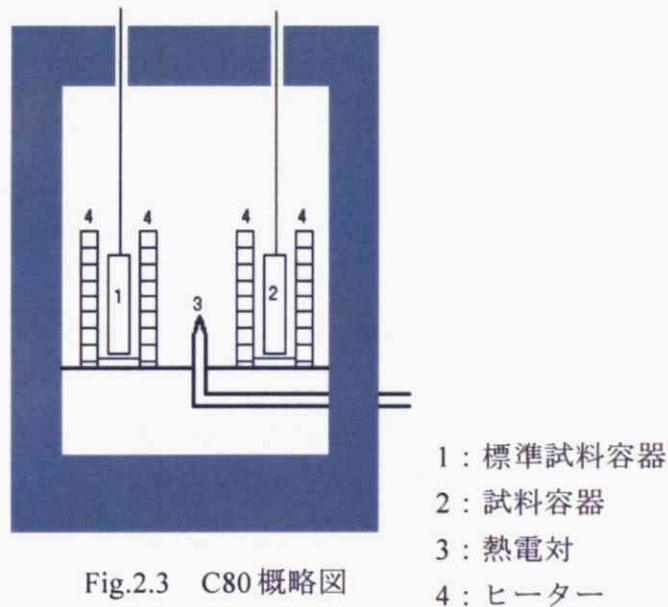


Fig.2.3 C80 概略図

2.2.3.2 実験方法

2.2.1 の試料について、C-80 を用いて、次亜塩素酸ナトリウムを添加した際の熱的挙動を測定した。メンブレン容器下部に試料 1ml を、メンブレン容器上部に次亜塩素酸ナトリウム 0.5ml を入れ空気雰囲気下 30°C で等温保持し、熱流束安定後にメンブレンフィルターを攪拌棒で破ることで混合を開始した。測定時、次亜塩素酸ナトリウムと試料との混合が十分進むように攪拌棒を用いて 300rpm で攪拌した。C-80 の測定を行うと、Fig.2.4 のような時間 vs. 熱流束のプロットが得られる。このプロットにおいて、ピーク面積から発熱量を算出した。

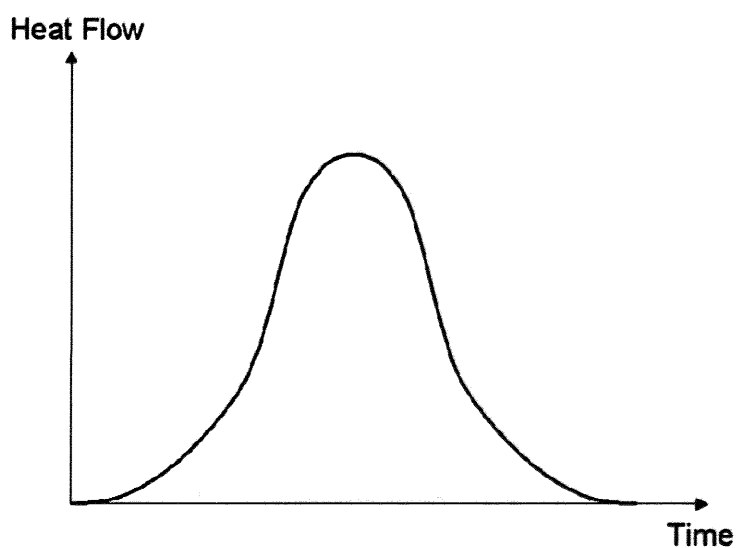


Fig.2.4 熱流束測定例

2.3 結果および考察

2.3.1 過酸化物種による発光強度変化

CHP、t-BHP、iBPHP について、過酸化物濃度を変化させた試料 2ml に次亜塩素酸ナトリウム 1ml を滴下した際の発光強度変化を Fig.2.5 に示す。どの試料についても、濃度が増加する、つまり過酸化物量が増加するにつれて発光強度の増加が見られるという傾向が確認された。また、結果から今回用いた試料については、発光強度は過酸化物の種類にはあまり依存しないと考えられる。しかし、高濃度域で非常に発光強度のばらつきが大きくなることから、特に高濃度において過酸化物の分解が充分進んでいない可能性が考えられる。各測定において過酸化物の分解が充分に進んでいるのかはこの実験だけでは明らかではない。

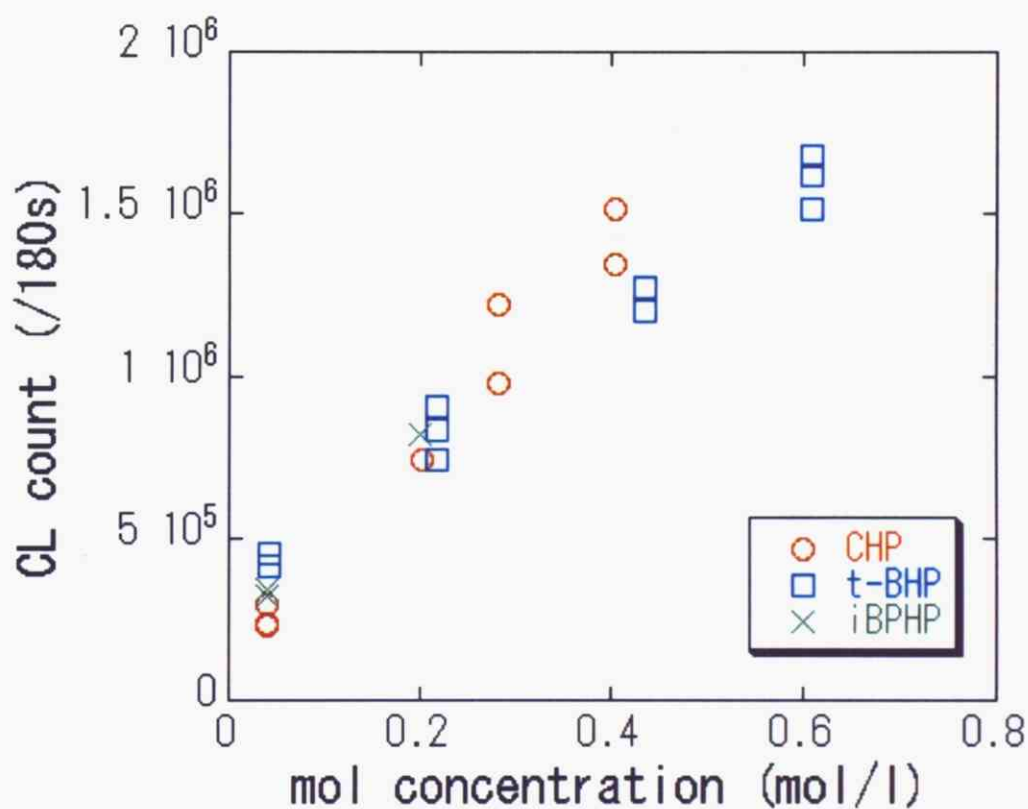


Fig.2.5 CHP、t-BHP、iBPHP の発光強度変化

雰囲気：空気 100ml/min

温度：30℃

評価値：次亜塩素酸ナトリウム滴下後

180 秒間の発光強度の総和

2.3.2 発光量と分解量の関係

発光量と過酸化水素分解量の関係についてより詳細な検討を行うため、CHP に次亜塩素酸ナトリウムを加えた際の発光量と CHP 分解率を測定した。CHP (0.4mol/l) を試料量 2ml で固定し、次亜塩素酸ナトリウムの量を 0.2ml, 0.5ml, 1ml と変えることで過酸化水素の分解量を変化させた。発光量として次亜塩素酸ナトリウム滴下後 180 秒間の総和から溶媒に同様の操作をした際の値を除いたものを用い、分解率はヨウ素滴定法によって求めた過酸化水素価から以下の式を用いて算出した。

$$y = \frac{x - x_0}{x_0}$$

(x: 次亜塩素酸ナトリウム滴下後の過酸化水素価, x_0 : 次亜塩素酸ナトリウム滴下前の過酸化水素価, y: 分解率)

結果を Fig.2.6 に示す。この結果から、過酸化水素分解量と発光強度の間には非常に強い正の相関があることがわかる。以上のことから、ヒドロペルオキシドの分解によって、発光すると考えられ、化学発光法による過酸化水素の定量的評価は可能であると考えられる。

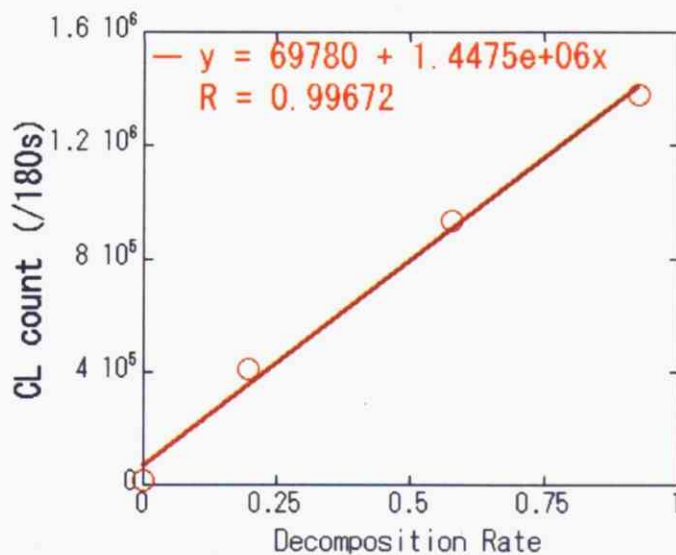


Fig.2.6 CHP の発光強度と分解率

雰囲気 : 空気 100ml/min

温度 : 30°C

2.3.3 二成分混合時の発光強度

廃棄物のような混合系の場合、成分中に含まれる過酸化物は一種類ではなく、数種類であると考えられる。そのため、過酸化物が数種類存在している際の発光強度変化について測定を行うことが必要であると考えられる。そこで、CHP-iPBHP 混合系における発光強度変化について測定を行った。検討は、二成分混合時の発光強度および単成分時の発光強度を足し合わせたものを比較することで行った。

結果を Fig.2.7 に示す。混合した際の発光強度と単成分の発光強度を足し合わせたものがほぼ等しい値となった。これより、複数成分存在時に発光が促進・阻害されることはなく、発光測定によって過酸化物量を過小評価する可能性は小さいと考えられる。

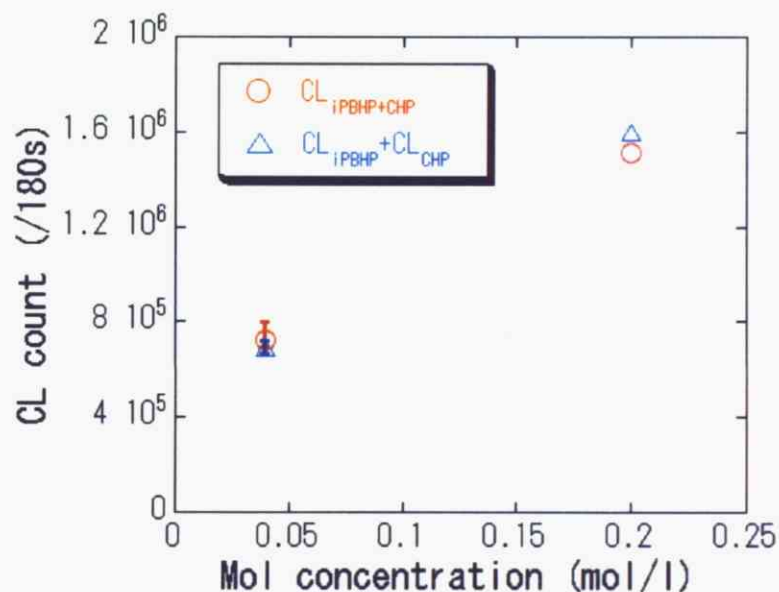


Fig.2.7 CHP-iPBHP 混合系の発光強度

雰囲気：空気 100ml/min

温度：30℃

2.3.4 発光強度と発熱量の関係

Fig.2.8 に CHP の発光強度およびエンタルピー変化を、Fig.2.9 に t-BHP の発光強度およびエンタルピー変化を示す。CHP、t-BHP のどちらについても発光強度、発熱量ともに直線的な増加が見られた。過酸化物の分解に関して、熱と光の間には強い相関があり、発光量から発熱量をある程度類推することができると考えられる。

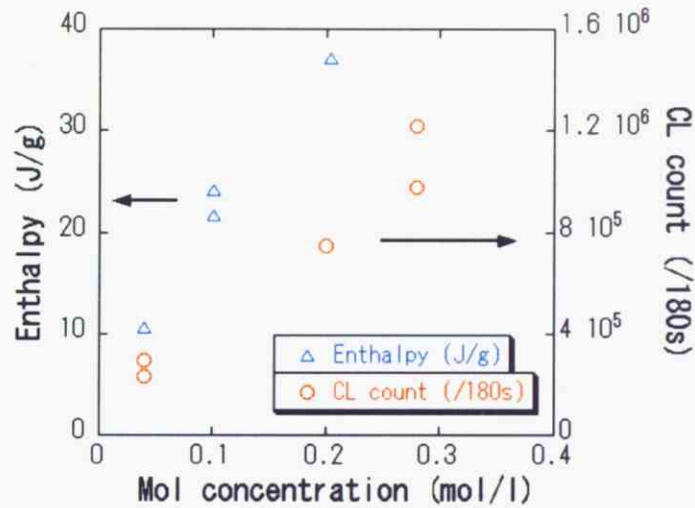


Fig.2.8 CHP の発光強度と発熱量

化学発光 雰囲気：空気 100ml/min
 温度：30℃
 C-80 雰囲気：空気 0.1MPa
 温度：30℃

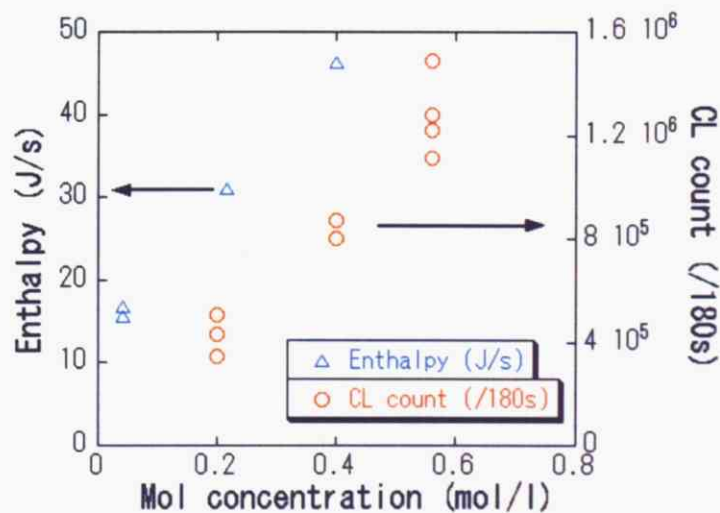


Fig.2.9 t-BHP の発光強度と発熱量

化学発光 雰囲気：空気 100ml/min
 温度：30℃
 C-80 雰囲気：空気 0.1MPa
 温度：30℃

2.4 まとめ

本章では、ポリマーや不飽和脂肪酸の酸化によって生成されるヒドロパーオキシドの化学発光測定による評価を目的とし、ヒドロパーオキシド分解量の定量的な評価、複数成分存在時のヒドロパーオキシドの発光量の評価、発熱量と発光量との関係について、有機過酸化物を用いた化学発光測定および発熱量測定を行った。

次亜塩素酸ナトリウム添加時における発光量とその際の過酸化物分解量との比較から、発光量と分解量との間には強い正の相関があり、過酸化物が分解することで発光すると考えられる。

また、二成分混合時の発光強度変化測定から、混合による発光強度の大きな増加・減少は確認されなかった。このことから、混合系の RDF においても酸化の適正な評価が可能であると考えられる。

さらに、発熱量と発光量との比較から、熱と光には相関があることが確認された。このことから、発光を測定することで、発熱量が類推できるのではないかと考えられる。

以上の知見を元に、次章以降で RDF および RDF 構成物質の発光強度測定を行った。

第 3 章

RDF の発光強度測定

第3章 RDFの発光強度測定

3.1 はじめに

第2章では、ヒドロパーオキシド分解時の発光強度を測定し、化学発光法によるヒドロパーオキシドの定量的評価がある程度可能であること、分解による発光と発熱との間に相関があることが示唆された。ヒドロパーオキシドは有機物の酸化反応によって生成されるので、発光強度を測定することで酸化反応の評価が可能となると考えられる。

そこで、第3章では、RDFの低温酸化の可能性について検討することを目的とし、RDFの発光強度測定を行った。

3.2 実験

3.2.1 実験試料

使用した RDF は、三重県の RDF 貯蔵庫から手に入れたもので、組成は Table 3.1 のようになっている。RDF は冷凍粉碎機（JFC-300, 日本分析工業）で十分間粉碎し粒径 0.5mm 以下にした後測定に使用した。

Table 3.1 RDF 組成

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%)
33.3~63.6	13.1~32.5	1.2~9.9	7.6~36.8	0.6~3.3

3.2.2 化学発光装置による発光強度測定

3.2.2.1 装置概要

化学発光測定には、東北電子産業（株）製 CLD-100FC を使用した。

3.2.2.2 実験方法

窒素および酸素雰囲気下において、30℃から 150℃まで昇温しその後 150℃で等温保持した際の RDF の発光強度変化を測定した。所定量（通常は 0.2g）の RDF を内径 50mm のステンレス製シャーレに敷き詰め、暗室にて発光量の測定を行った。測定条件は、昇温速度 2K/min、窒素流量 100ml/min、酸素流量 50ml/min、とし、窒素の際は測定開始前にあらかじめ 5 分以上窒素を流した。発光強度として、測定結果からブランクセルの発光強度値を除いたものを用いた。

3.3 結果および考察

3.3.1 形状による発光強度変化

RDFは、原料が一般ごみであることから測定誤差が非常に大きいと考えられる。この誤差を小さくする方法として、RDFを粉砕する方法を選択した。その際、冷凍粉砕機の粉砕時間を変化させることで、試料の粒径を変化させその時の発光強度変化を比較した。粉砕時間は、0分、5分、10分とした。Fig.3.1から、粉砕時間10分で、十分な粉砕が可能となっていることがわかる。次に、それぞれの試料について発光強度測定を行った。測定した結果をFig.3.2に示す。十分な粉砕をほどこすことで、測定誤差の顕著な減少が見られた。以上より、粉砕時間10分ではばらつきが十分小さくなることがわかったので、測定はこの試料を用いて行った。



Fig.3.1 粉砕時間による試料形状の変化

左：未粉砕
中：粉砕時間 5 分
右：粉砕時間 10 分

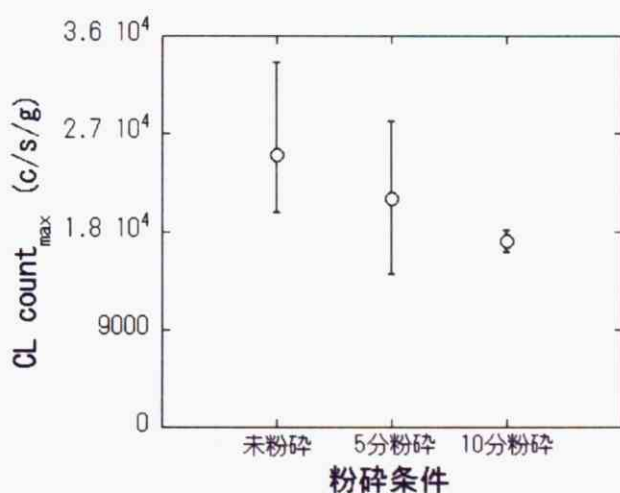


Fig.3.2 粉砕時間による発光強度変化

試料量 : 0.5g
雰囲気 : 空気 100ml/min
測定温度 : 30°C - 140°C (2K/min)
評価値 : 最大発光強度

3.3.2 発光強度の温度依存性

室温下での定常値は雰囲気にかかわらずブランク値に近い値であった。以下の測定では、定常値に至った後、加熱を開始し、加熱開始時間を 0 秒とした。

3.3.2.1 窒素雰囲気下

窒素雰囲気において発光強度測定をおこなったところ、温度上昇と共に発光強度も増加していき、温度が最大値を示したところで発光強度も最大値を示し、その後急激な減少を示した。これから、RDF 中にすでにある程度過酸化物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たのではないかと考えられる。

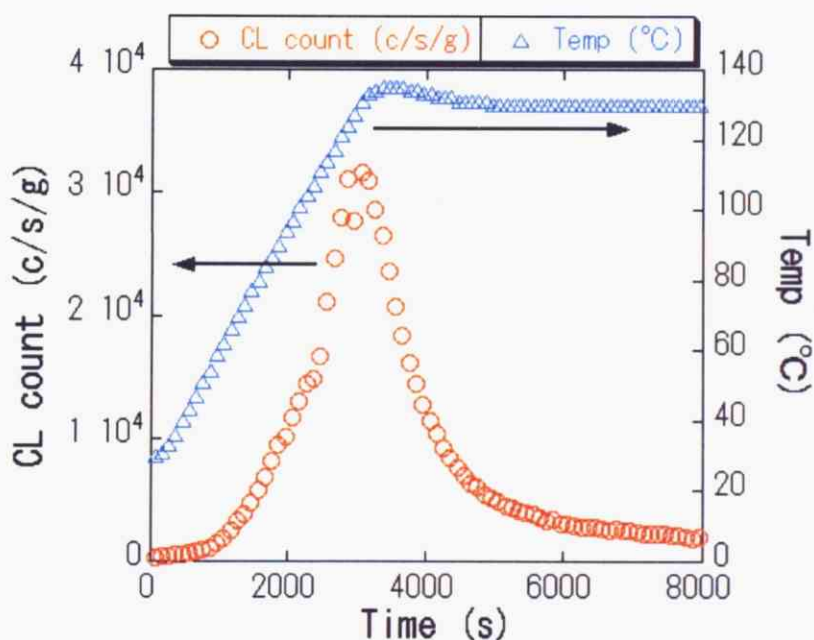


Fig.3.3 窒素雰囲気下での発光強度変化

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 窒素 100ml/min

測定温度 : 30°C - 130°C (2K/min)

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

窒素雰囲気における発光は、ヒドロパーオキシドの熱分解に由来すると考えられる。また、ヒドロパーオキシドは酸化反応によって生成されるので、窒素雰囲気下で加熱した場合、熱分解によってヒドロパーオキシドの量は減少していくと考えられる。ここから、減衰中の発光挙動変化について速度論解析を行うことで、RDF 中発光成分の分解反応の解明が可能なのではないかと考え、検討を行った。

ヒドロパーオキシドの分解反応としては、一次反応および二次反応が考えられる。その際の発光強度変化は以下のようにあらわされる。

$$\text{一次反応： } I = I_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\text{二次反応： } (I_0/I)^{1/2} - 1 = k_2 [\text{ROOH}]_0 t$$

ここで、 I :発光強度、 I_0 :時間 0 における発光強度、 k_1 :一次反応速度定数、 k_2 :二次反応速度定数、 t :時間、 $[\text{ROOH}]_0$:時間 0 におけるヒドロパーオキシド濃度である。

上記の二式に従い、速度論解析を行った結果を Fig.3.4 に示す。最大発光強度に達した時間を 0 秒とした。結果から、一次反応を仮定した場合より二次反応を仮定した場合のほうがよい直線関係が得られることがわかった。以上より、窒素中における RDF 中ヒドロパーオキシドの熱分解反応は二次反応で進んでいると考えられる。

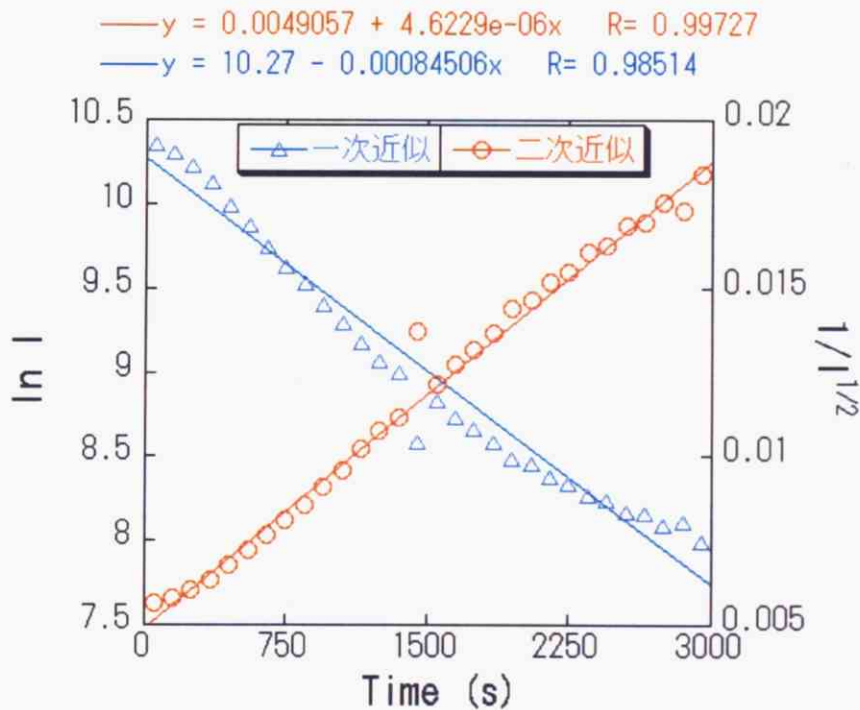


Fig.3.4 窒素雰囲気下での発光強度変化の速度論解析

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 窒素 100ml/min

測定温度 : 30℃ - 130℃ (2K/min)

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

3.3.2.2 酸素雰囲気下

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。温度上昇にともない発光強度の増加が見られ、最大値に達した後にしばらくの間発光が継続する様子が観察された。発光強度の増加が見られ始める 80°Cにおける発光種を同定するために 30°Cおよび 80°Cにおける発光スペクトルを測定した。その結果、80°Cでは励起カルボニル (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。以上のことより、RDFは低温で酸化反応が進行していることが予想される。

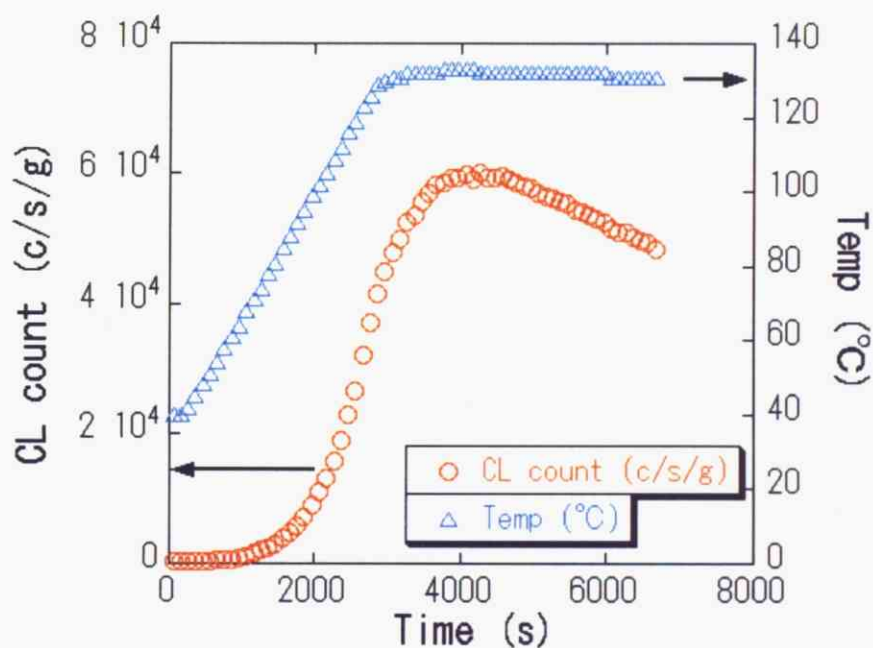


Fig.3.3 酸素雰囲気下での発光強度変化

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 酸素 50ml/min

測定温度 : 30°C - 130°C (2K/min)

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

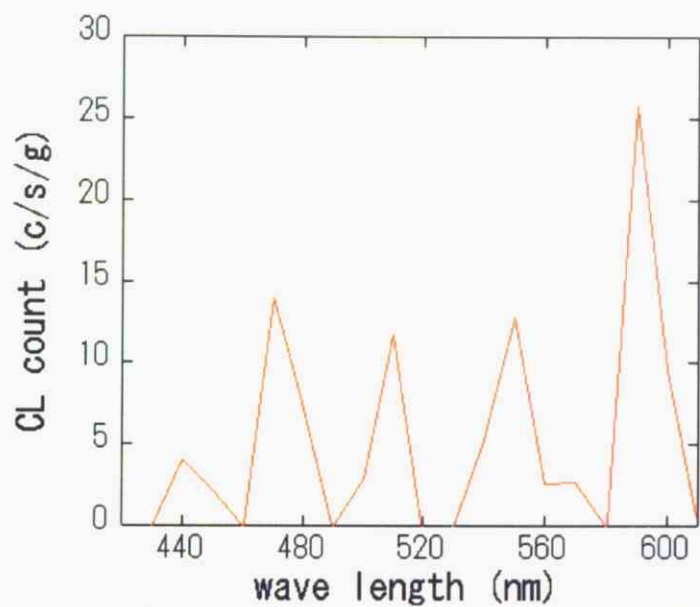


Fig.3.4 30°Cにおける発光スペクトル (酸素雰囲気下)

試料量 : 0.5g

雰囲気 : 酸素 50ml/min

測定温度 : 30°C

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

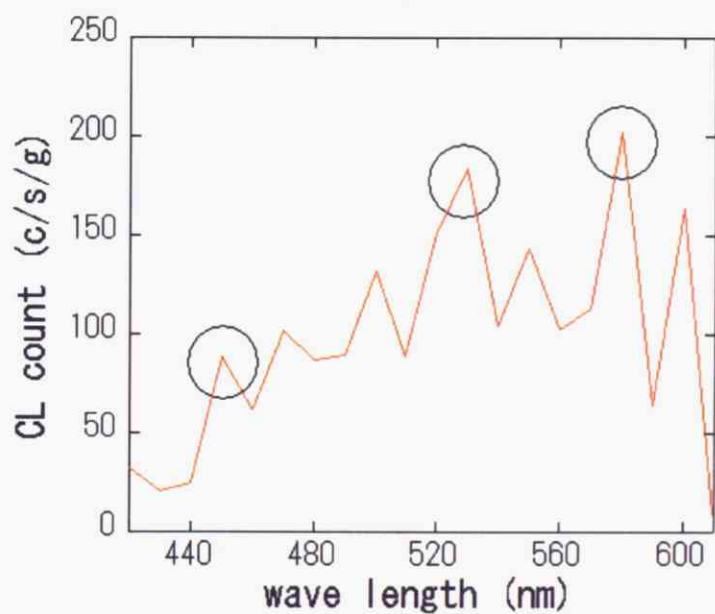


Fig.3.5 80°Cにおける発光スペクトル (酸素雰囲気下)

試料量 : 0.5g

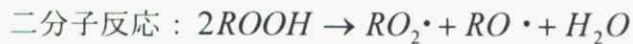
雰囲気 : 酸素 50ml/min

測定温度 : 80°C

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

3.3.2.3 自動酸化反応の Initiation 反応

自動酸化反応の Initiation 反応としては、ヒドロパーオキシド一分子反応（ヒドロパーオキシドが少ない場合）と二分子反応の二種類が考えられる。



そこで、それぞれの状況を仮定して 60°C から 130°C までの発光強度について速度論解析をおこなったところ、Fig.3.6 のようになった。二分子を仮定したときのプロットが直線に乗るのに対して、一分子を仮定したときのプロットが直線に乗らなかった。これから、RDF の場合は二分子反応が Initiation 反応となっていると考えられる。二分子反応はある程度の量の過酸化物が存在していないと起こらないことから、RDF 中に多くの過酸化物がすでに存在していることが示唆される。

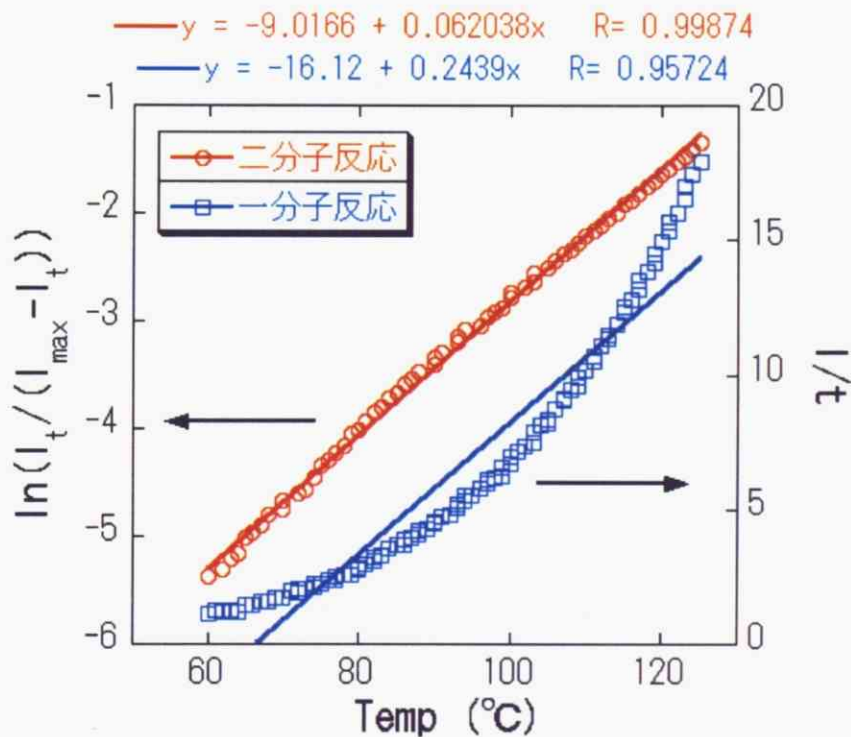


Fig.3.6 RDF の Initiation 反応

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 酸素 50ml/min

測定温度 : 30°C-150°C (2K/min)

3.3.3 雰囲気切り替えによる発光強度変化

得られた窒素雰囲気下および酸素雰囲気下における発光強度変化を比較する (Fig.3.7) と、最大発光強度は酸素雰囲気下の方が窒素雰囲気下よりも大きく、酸素雰囲気下では発光が最大値に達した後しばらく継続する、という様子が観察された。この結果から、発光に対する酸素の寄与は非常に大きいことが示唆される。

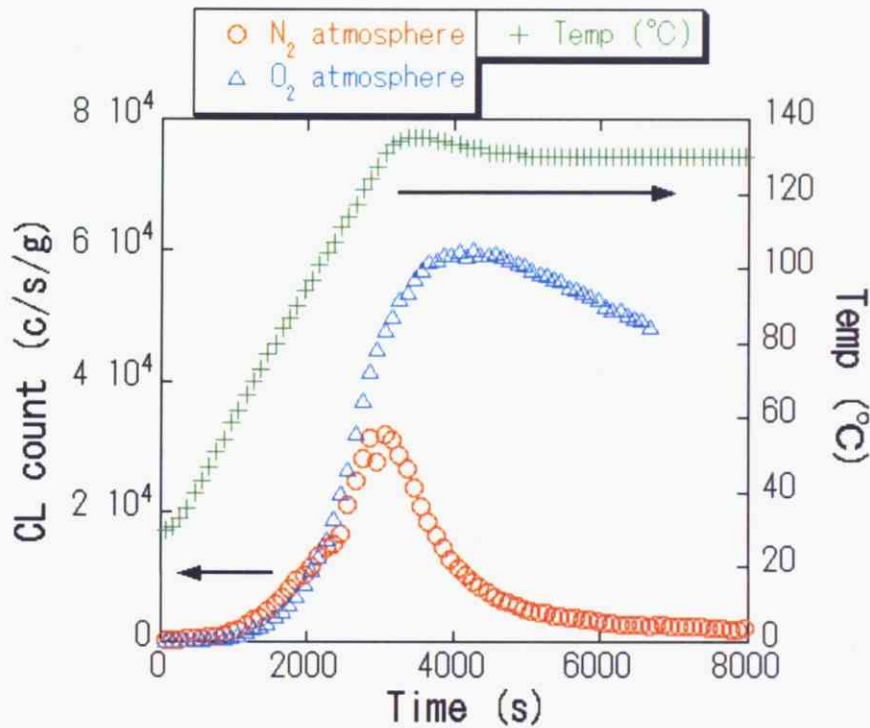


Fig.3.7 雰囲気による発光強度変化

試料量 : 0.2g
 雰囲気 : 酸素 50ml/min、窒素 100ml/min
 測定温度 : 30°C-130°C (2K/min)
 評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

そこで、RDF の発光に対する酸素の影響をみる目的で、窒素雰囲気下で加熱した RDF に酸素を流入させた際の発光強度変化を測定した。測定は、窒素雰囲気下で加熱、等温保持し、発光強度の減少が止まったと思われたところで、雰囲気を窒素から酸素に切り替えることで行った。この際、雰囲気を切り替える温度として、確実に RDF 中の有機物が酸化反応を示しているであろう 140°C と低温酸化が起きているのではないかと考えられる 100°C の二つを設定した。100°C での測定結果を Fig.3.8 に 140°C での測定結果を Fig.3.9 に示す。どちらの場合でも、雰囲気切り替え後 100 秒程度で急激な発光量の増加が見られ、その間、酸素吸収が観察された。発光は急激な増加を示した後、減少していき酸素雰囲気下において等温保持した際の発光強度の値とほぼ等しくなるところで減少が止まった。

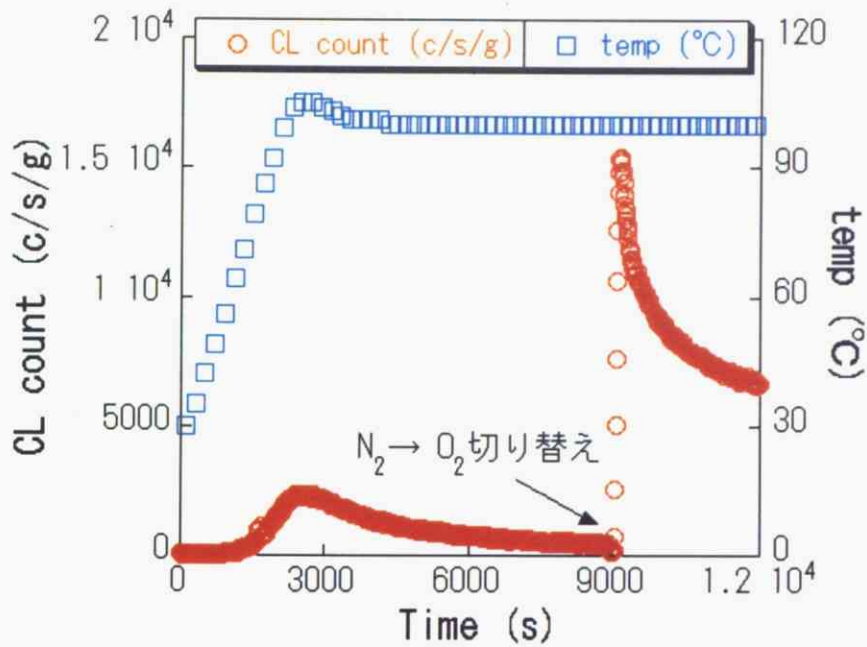


Fig.3.8 雰囲気切り替えによる発光強度変化 (100°C)

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 窒素 100ml/min → 酸素 50ml/min、

測定温度 : 30°C-100°C (2K/min)

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

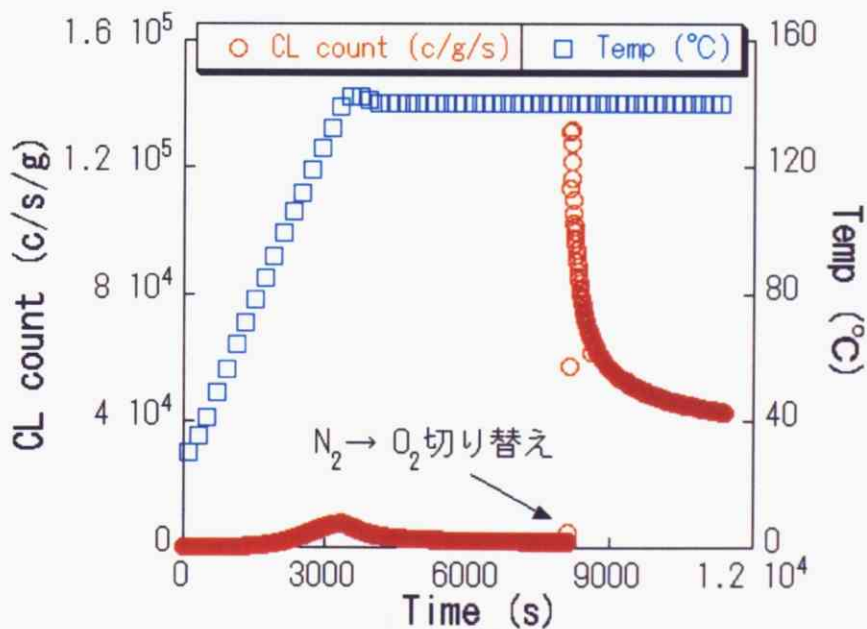


Fig.3.9 雰囲気切り替えによる発光強度変化 (140°C)

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 窒素 100ml/min → 酸素 50ml/min、

測定温度 : 30°C-140°C (2K/min)

評価値 : 単位秒、単位重量あたりの発光強度

雰囲気酸素を酸素雰囲気に切り替えることによってヒドロパーオキシドが生成し、このヒドロパーオキシドが分解することで発光すると仮定し速度論解析を行った。

酸素の存在しない系では、最終生成物はアルキルラジカル (R·) であると考えられる。アルキルラジカル濃度は Fig.1.3 の(1)式と (4) 式に依存するので、(1)式の反応速度定数を r_i 、(4)式の反応速度定数を k_4 とすると、定常状態におけるアルキルラジカル濃度 $[R·]_{st}$ は、

$$[R·]_{st} = \left(\frac{r_i}{k_4} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

となる。次に、雰囲気を空気に切り替えた場合アルキルラジカルはアルキルペルオキシラジカルになるので、切り替え直後のアルキルペルオキシラジカル濃度 $[RO_2·]_0$ は、

$$[RO_2·]_0 = [R·]_{st} = \left(\frac{r_i}{k_4} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

となり、定常時の $[RO_2·]_{st}$ は(6)の反応速度定数を k_6 とすると、

$$[RO_2·]_{st} = \left(\frac{r_i}{k_6} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

となる。

また、反応スキームからアルキルペルオキシラジカルの生成速度は、

$$\frac{d[PO_2·]_t}{dt} = r_i - k_6 [PO_2·]^2 \quad (3.4)$$

となり、この式を解くと、

$$\ln \left\{ \frac{[PO_2·]_t + [PO_2·]_{st}}{[PO_2·]_t - [PO_2·]_{st}} \right\} = 2(k_6 r_i)^{1/2} t - \ln \left\{ \frac{[PO_2·]_0 - [PO_2·]_{st}}{[PO_2·]_0 + [PO_2·]_{st}} \right\} \quad (3.5)$$

さらに、発光をラジカルの一次反応に由来すると仮定し、ラジカル濃度を発光強度に変換すると、

$$\ln \left\{ \frac{I_t + I_{st}}{I_t - I_{st}} \right\} = 2(k_6 r_i)^{1/2} t + \ln \left\{ \frac{I_0 + I_{st}}{I_0 - I_{st}} \right\} \quad (3.6)$$

が得られる。そこで、雰囲気を酸素に切り替えた後、発光強度が最大値を示した時間を 0 とし、時間に対して $\ln((I_t + I_{st})/(I_t - I_{st})) - \ln((I_0 + I_{st})/(I_0 - I_{st}))$ をとった。100℃の結果を Fig.3.10、140℃の結果を Fig.3.11 に示す。得られた結果が直線に乗ったので、ここから 100℃および 140℃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ヒドロパーオキシドによるものであると推測される。

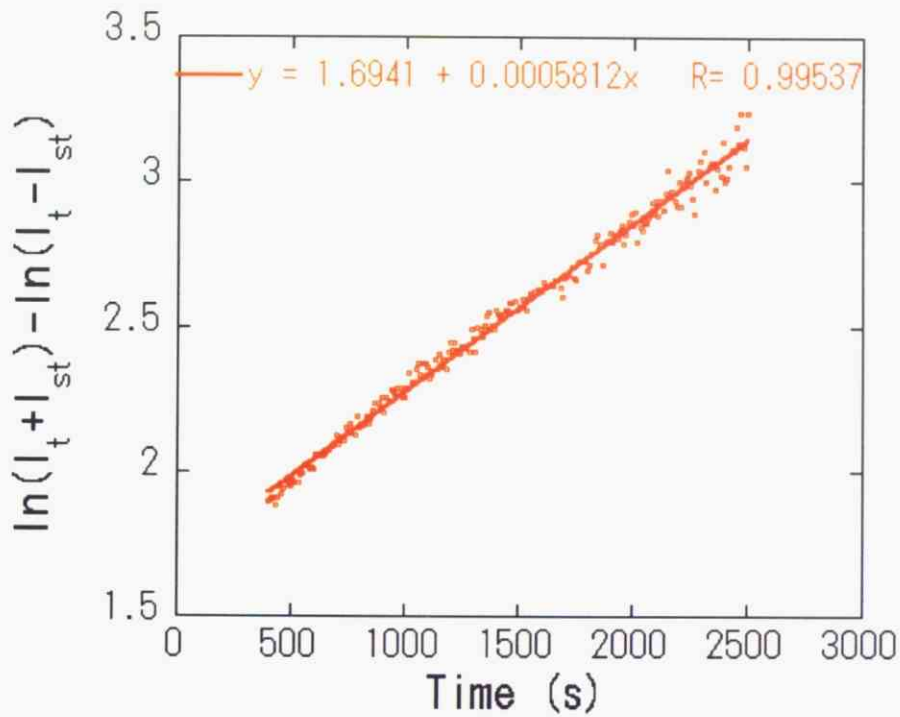


Fig.3.10 雰囲気切り替え時の発光強度の速度論解析 (100°C)

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 酸素 50ml/min、

測定温度 : 100°C

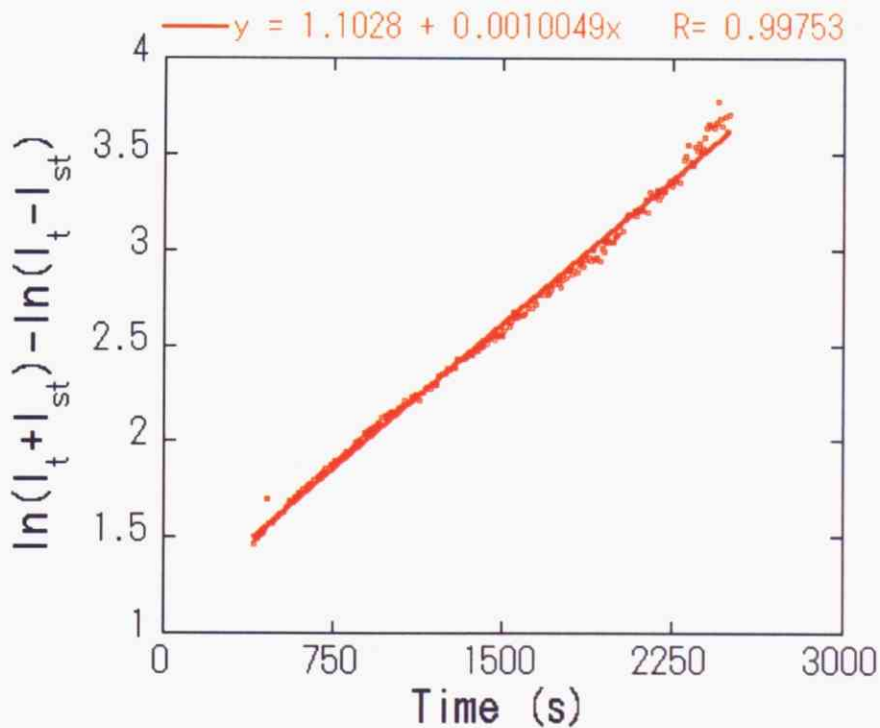


Fig.3.11 雰囲気切り替え時の発光強度の速度論解析 (140°C)

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 酸素 50ml/min、

測定温度 : 140°C

3.4 まとめ

本章では、RDFの低温酸化について検討するため、窒素雰囲気、酸素雰囲気、および雰囲気切り替え時におけるRDFの発光強度測定および速度論解析を行った。

窒素雰囲気下での発光強度測定から、RDF中にすでにヒドロパーオキシドが存在しており、ヒドロパーオキシドの熱分解は二次反応で進行することが示唆された。

酸素雰囲気下での発光強度測定から、80℃において、自動酸化反応に由来する励起カルボニルおよび一重項酸素の発光スペクトルが観察された。また、酸素雰囲気での発光強度が窒素雰囲気での発光強度より大きく、発光強度が最大値を示した後も発光がしばらく継続する様子が観察された。以上の結果より、自動酸化反応によって過酸化物が生成していると考えられる。

そこで、窒素雰囲気から酸素雰囲気へ切り替えた際の発光強度変化について速度論解析を行った結果、RDFの発光は有機物の自動酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドに由来することが示唆された。

以上の結果から、RDF中には製造過程の熱履歴によってヒドロパーオキシドが生成し、これをinitiatorとした自動酸化反応が100℃以下の低温で進行していると考えられる。

しかし、RDFが混合物であることから、RDF中のどの成分が発光に大きく寄与しているのかをRDFの化学発光測定から検討するのは難しい。そこで、次章においてRDFの構成成分から選定したRDFモデル物質の化学発光測定を行い、低温酸化成分について検討を行った。

第 4 章

RDF モデル物質の発光強度測定

第4章 RDFモデル物質の発光強度測定

4.1 はじめに

第3章では、RDFの低温酸化についてRDFの発光強度測定を行うことで検討した。その結果、RDF中にすでに過酸化物が存在し、酸素存在下において低温で酸化反応が進行していることが示唆された。しかし、RDFは原料が家庭ごみであることから性状が不安定である。そのため、RDF中のどの成分が低温酸化しているのかをRDFの発光強度測定から見出すことはできなかった。

そこで、本章では、RDFの構成成分からRDFモデル物質を選定し、これらの発光強度を測定することで、RDF中低温酸化成分の検討を行った。

4.2 実験

4.2.1 実験試料

3章の測定に用いた RDF の組成 (Table 3.1) から、RDF 中の主な含有物はプラスチック、紙、生ゴミであることがわかる。ここから、Table 4.1 で示すようなモデル物質を選定した。このうち、リノール酸は、生ゴミや木材に含まれる不飽和脂肪酸による発火事故が多発していることから、モデル物質として選定した。生ゴミの一般に使用されているプラスチックには、抗酸化剤、紫外線吸収剤、安定剤など様々な添加物が配合されているが、単純な系にするため、今回は添加剤が無配合のものを測定に用いた。モデル物質のうち固体のものは、RDF と同様に冷凍粉砕機 (JFC-300, 日本分析工業) で十分間粉砕し粒径 0.5mm 以下にした後測定に使用した。

Table 4.1 RDF モデル物質

RDF成分	モデル物質	試薬メーカー	備考
プラスチック	ポリプロピレン	三井化学(株)	パウダー、添加剤無配合
	ポリエチレン	三井化学(株)	ペレット、添加剤無配合
紙	セルロース	メルク(株)	パウダー
油脂	リノール酸	東京化成(株)	

4.2.2 化学発光装置による発光強度測定

4.2.2.1 装置概要

化学発光測定には、東北電子産業 (株) 製 CLD-100FC を使用した。

4.2.2.2 実験方法

窒素および酸素雰囲気下において、所定温度で等温保持した際のモデル物質の発光強度変化を測定した。所定量 (通常は 0.2g) のモデル物質を内径 50mm のステンレス製シャーレに敷き詰め、暗室にて発光量の測定を行った。測定条件は、昇温速度 2K/min、窒素流量 100ml/min、酸素流量 50ml/min、とし、窒素の際は測定開始前にあらかじめ 5 分以上窒素を流した。発光強度として、測定結果からブランクセルの発光強度値を除いたものを用いた。

4.2.3 熱酸化試料の発光強度測定

これまでの検討で、RDF は原料の使用時の経年劣化および製造時の熱履歴による劣化によって酸化していることが示唆された。そこで、RDF モデル物質についてあらかじめ熱劣化させ、これらの発光強度を測定することで、劣化しやすさを検討した。測定条件は、測定温度範囲 30℃ ~150℃、昇温速度 2K/min、窒素流量 100ml/min、試料量 0.1、0.2g とした。また、試料の熱酸化は 1MPa に酸素加圧した压力容器を恒温槽で数日間等温保持する方法を用いた。恒温槽の保持条件を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 恒温槽の保持条件

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

4.3 結果および考察

4.3.1 RDF モデル試料の発光強度変化

モデル物質として選定したセルロース、ポリプロピレン、リノール酸について 100°C で等温保持した際の結果を Fig.4.1 に示す。発光強度の値は、1 秒 1 g 当たりの発光強度である。セルロースはポリプロピレンやリノール酸と異なり、100°C で長時間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°C 以下ではセルロースの酸化は進行しないと考えられる。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に発光強度が急激に増加している様子が観察された。これから、リノール酸およびポリプロピレンは 100°C 以下で酸化が進行していると考えられる。そこで、以下でリノール酸およびポリプロピレンについて主に検討した。

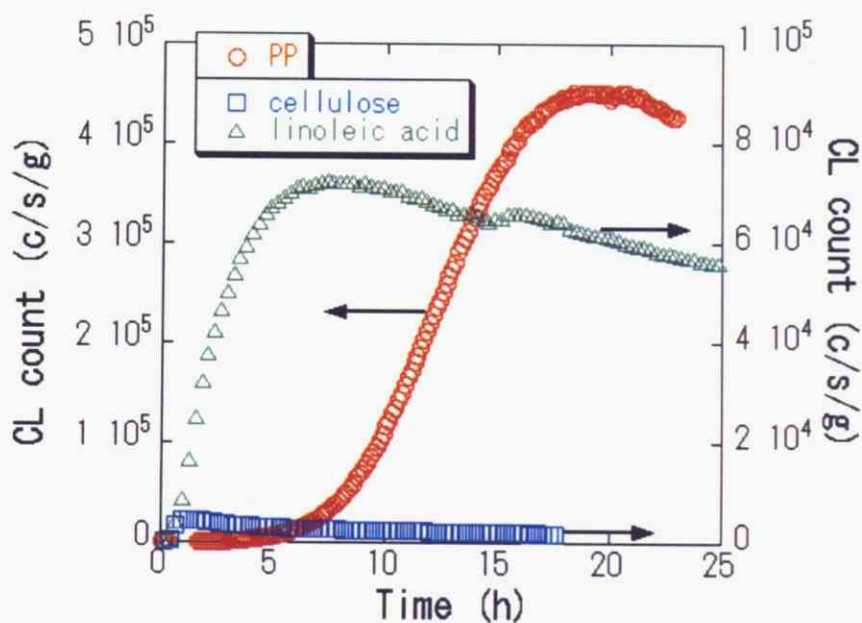


Fig.4.1 モデル物質の発光強度変化

測定試料：セルロース、ポリプロピレン、
リノール酸

試料量：0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：100°C

評価値：1 秒 1g 当たりの発光強度

4.3.2 ポリプロピレン、ポリエチレンの発光強度変化

4.3.2.1 ポリプロピレンの発光強度と酸素吸収量の関係

酸化反応によって生成するヒドロパーオキシドが分解することで発光するという機構の妥当性を検討するため、酸素吸収量とその際に放出される発光強度について測定を行った。

4.3.2.1.1 酸素吸収挙動

酸素雰囲気中、恒温槽において 80°C で等温貯蔵したポリプロピレンの圧力変化および温度変化について測定を行った。その結果、約 20 時間後から圧力の減少が観察された。そこで、この圧力減少量から酸素吸収量を導出した。酸素吸収量は、得られた圧力減少が自動酸化反応によって消費される酸素の減少に起因すると仮定し、理想気体の状態方程式を用いて算出した。得られた酸素吸収量を Fig.4.2 に示す。

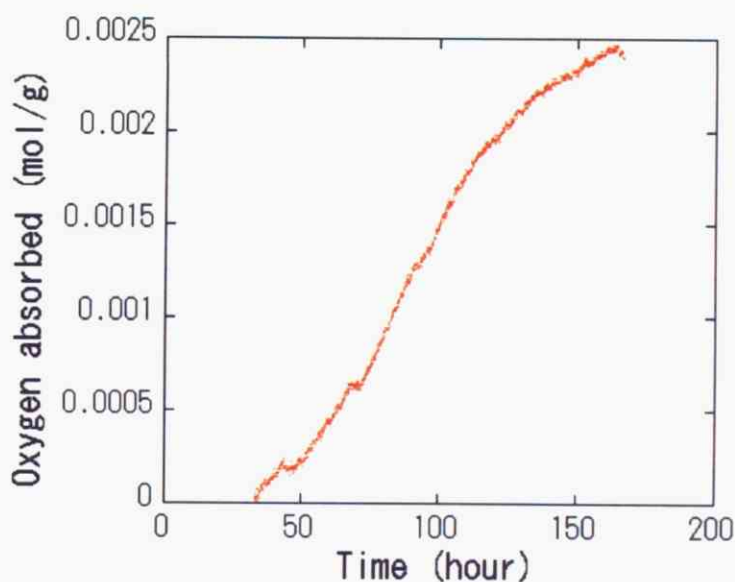


Fig.4.2 ポリプロピレンの酸素吸収曲線

試料量 : 1.1g
初期圧 : 酸素 1MPa
保持温度 : 80°C

4.3.2.1.2 速度論解析

Fig.1.3 の反応式から自動酸化速度式を求めると、(4.1)式になり自動酸化速度は酸素に対して 1 次式で表すことができる。

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_2]\left(\frac{R_i}{k_{t3}}\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

この式を積分すると、(4.2)式になるので、貯蔵時間 t に対して $-\ln([O_2]/[O_2]_0)$ をプロットすると直線が得られると考えられる。

$$-\ln\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0}\right) = Kt \quad K = k\left(\frac{R_i}{k_{t3}}\right) \quad (4.2)$$

Fig.4.2 の実験結果から、 t に対して $-\ln([O_2]/[O_2]_0)$ をプロットしたところ、Fig.4.3 に示すように直線関係が得られた。このことから、自動酸化反応が関与していることが示唆される。

積分法（上記の解析方法）による解析と他の解析方法では、反応次数が異なることが知られている。このため、Vant' Hoff の微分法といわれる積分法とは異なる解析法により、反応次数を検討した。(4.1)式の両辺に対数をとると、(4.3)式が導出されるので、 $\ln[O_2]$ に対して $\ln(-d[O_2]/dt)$ をプロットすると傾き 1 の直線が得られると考えられる。

$$\ln\left(-\frac{d[O_2]}{dt}\right) = \ln[O_2] + \log K \quad K = \left(\frac{R_i}{k_{t3}}\right)^{1/2} \quad (4.3)$$

このことを確認するため、Fig.4.2 のプロットから 50 分あたりの酸素吸収速 $-\Delta[O_2]/\Delta t$ を $-d[O_2]/dt$ と仮定して、 $\ln[O_2]$ に対し $-d[O_2]/dt$ をプロットしたところ、Fig.4.4 に示すように傾き 0.968 の直線関係が得られた。以上の結果から、80°C においてポリプロピレンの自動酸化反応が進行していると考えられる。

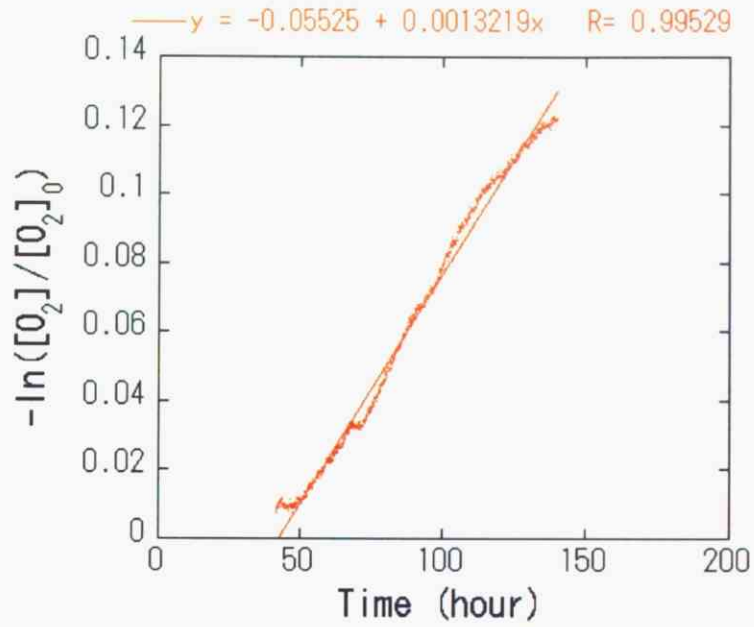


Fig.4.3 $-\ln([O_2]/[O_2]_0)$ vs. 貯蔵時間

試料量 : 1.1g

初期圧 : 酸素 1MPa

保持温度 : 80°C

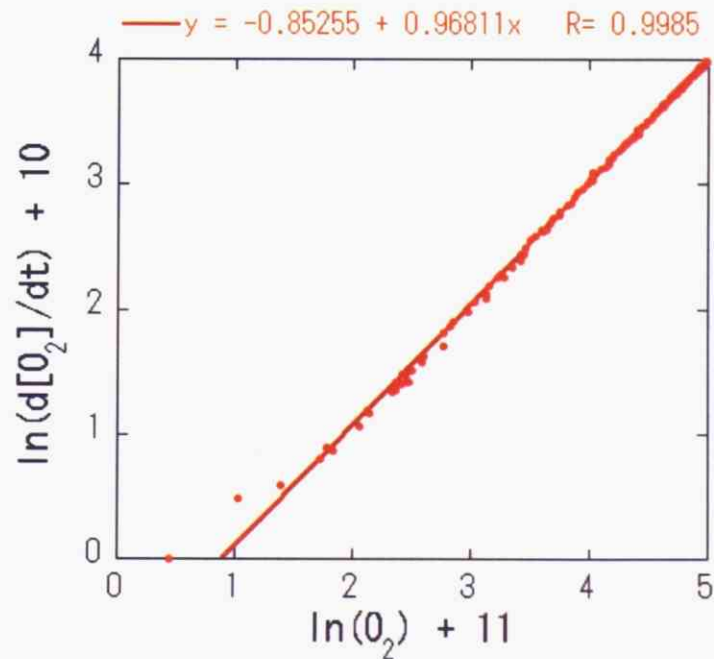


Fig.4.4 $-dO_2/dt$ vs. $\ln O_2$

試料量 : 1.1g

初期圧 : 酸素 1MPa

保持温度 : 80°C

4.3.2.1.3 発光強度と酸素吸収量との関係

酸素加圧した圧力容器にいて、一日、二日、三日、五日間 80℃で等温保持した PP について窒素雰囲気下で 150℃まで昇温した際の発光強度を測定した。それぞれの保持時間における酸素吸収量を Fig.4.2 から求め、最大発光強度を酸素吸収量に対してプロットしたところ、Fig.4.5 のようになり、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、自動酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドが分解することで発光していると考えられる。

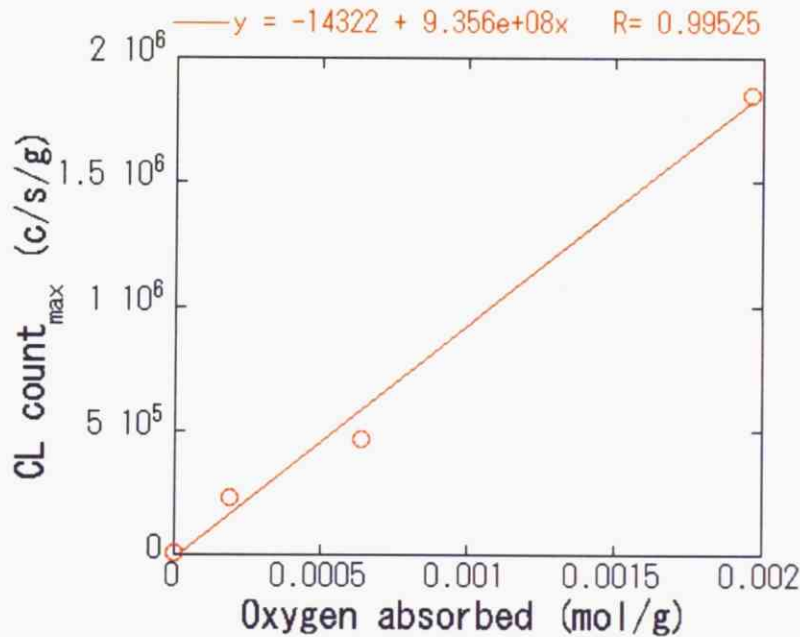


Fig.4.5 発光強度と酸素吸収量

測定試料：劣化ポリプロピレン (80℃)

試料量：0.2g

雰囲気：窒素 100ml/min

測定温度：30℃～150℃ (2K/min)

評価値：1秒1g当たりの最大発光強度

4.3.2.2 劣化ポリプロピレンの発光強度測定

60℃、80℃、100℃で規定時間保持したポリプロピレンの発光強度変化を Fig.4.6 に示す。どの保持温度においても、劣化試料の最大発光強度は未劣化のものに比べ大きく、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出てくることが観察された。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℃では酸化反応の進行が非常に早く、その結果生成されたヒドロパーオキシドが分解したためだと考えられる。これについて確認するため、100℃で規定時間保持したポリプロピレンについて赤外吸収スペクトル測定（日本電子（株）JIR-100）を行った。その結果を Fig.4.7 に示す。100℃での保持日数が増加するにつれて、 1700cm^{-1} 付近にカルボン酸に由来するカルボキシル基の吸収スペクトルが、 3500cm^{-1} 付近にアルコールに由来するOH基の吸収スペクトルが観察されるようになった。これより、100℃で保持することでポリプロピレンの激しい酸化分解が起こり、カルボン酸およびアルコールが生成されると考えられ、発光強度測定の結果と一致した。

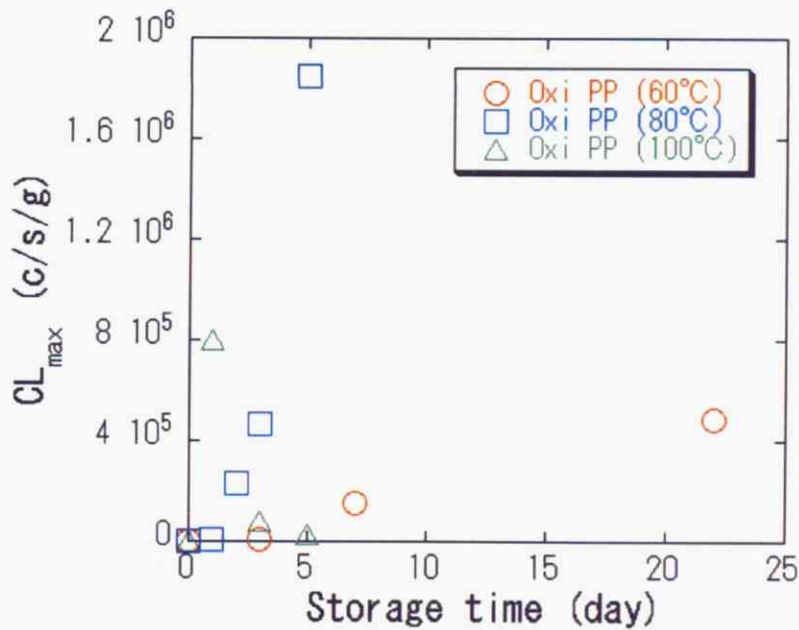


Fig.4.6 劣化ポリプロピレンの発光強度

測定試料：劣化ポリプロピレン（60℃、80℃、100℃）

試料量：0.2g

雰囲気：窒素 100ml/min

測定温度：30℃～150℃（2K/min）

評価値：1秒1g当たりの最大発光強度

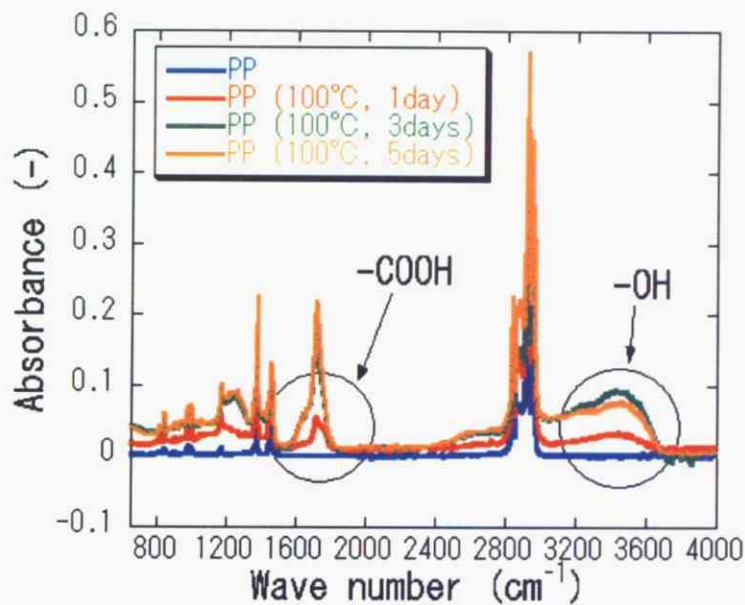


Fig.4.7 劣化ポリプロピレンのFT-IR スペクトル

保持温度 : 100℃

保持雰囲気 : 酸素 1MPa

試料量 : 0.2g

4.3.2.3 劣化ポリエチレンの発光強度測定

100℃で規定時間保持したポリエチレンの発光強度変化を Fig.4.8 に示す。ポリエチレンもポリプロピレンと同様に劣化試料の最大発光強度は未劣化のものに比べ大きく、保持時間が増加すると最大発光強度も大きくなることが観察された。これより、ポリエチレンも 100℃において酸化反応が進行すると考えられる。

ただ、ポリエチレンはポリプロピレンに比べ、保持温度に対する最大発光強度の増加速度は小さい。このことからポリエチレンはポリプロピレンに比べ、酸化が進行しにくいと考えられる。これは、ポリプロピレンは構造中に不安定な3級水素を有しているために、水素引き抜き反応が比較的容易に起こるからだと考えられる。

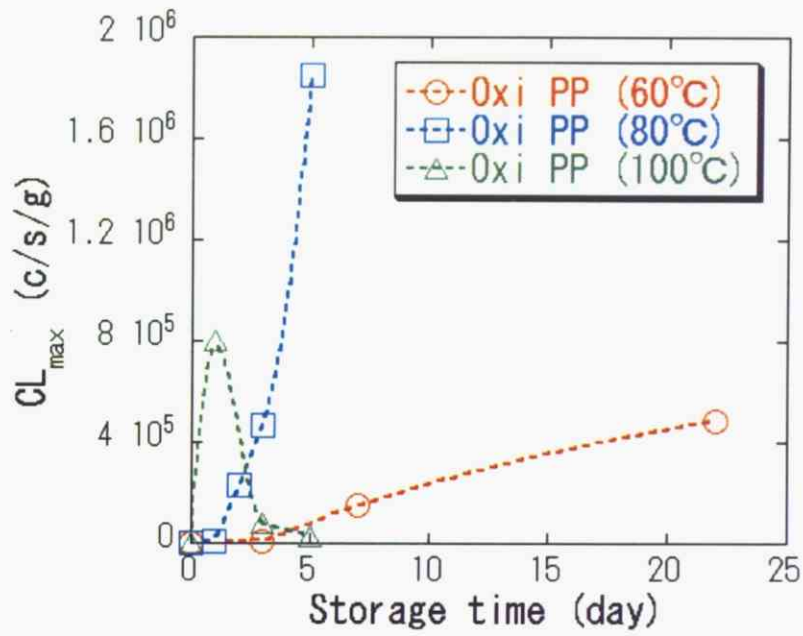


Fig.4.8 劣化ポリエチレンと劣化ポリプロピレンの発光強度

測定試料：劣化ポリエチレン (100°C)

劣化ポリプロピレン (100°C)

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 窒素 100ml/min

測定温度 : 30°C~150°C (2K/min)

評価値 : 1秒1g当たりの最大発光強度

4.3.2.4 劣化試料の発光強度変化

RDF 中に含まれるプラスチックは、廃棄前の使用による劣化に加え RDF 製造時に加えられる熱履歴によってかなり酸化劣化が進行した状態にあると考えられる。このようにプラスチックが劣化すると、低温での酸化が進行しやすくなることが考えられる。そこで、劣化プラスチックの低温酸化について検討するため、熱劣化ポリプロピレンを用いた発光強度測定を行った。

劣化ポリプロピレン（80℃、5day）と未劣化ポリプロピレンについて、酸素雰囲気下において100℃で等温保持した際の発光強度変化を測定した。測定結果を Fig.4.9 に示す。未劣化ポリプロピレンの場合、発光を示し始めるまでに数時間の誘導期が存在するのに対し、劣化ポリプロピレンの場合、等温保持後即座に発光する様子が観察された。この結果から、劣化試料には多くのヒドロパーオキシドが存在しており、短時間でヒドロパーオキシドの分解が起こりそれとともに酸化反応も進行することが示唆された。

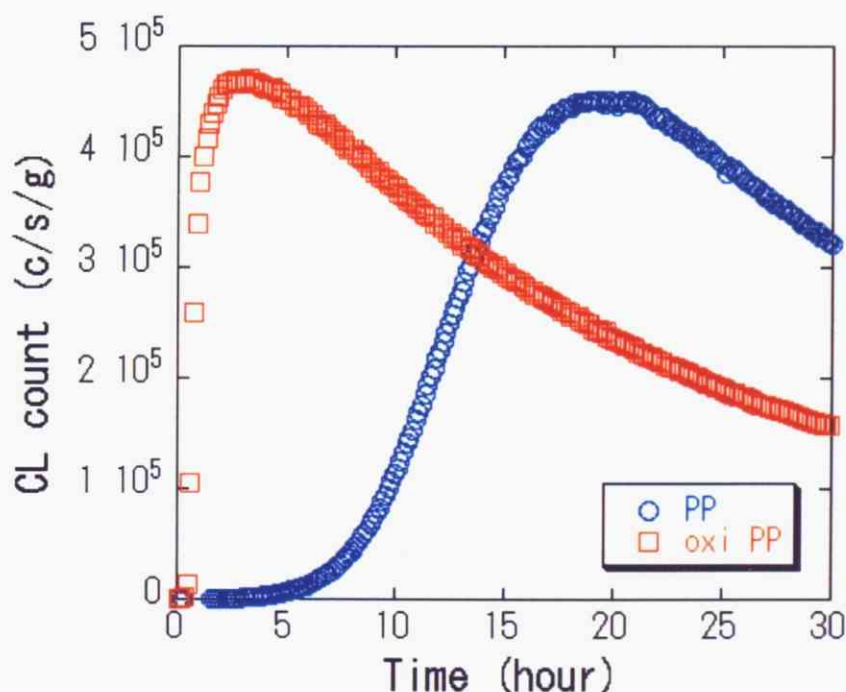


Fig.4.9 劣化ポリプロピレンおよび未劣化ポリプロピレンの発光強度変化

測定試料：劣化ポリプロピレン（80℃、5day）

未劣化ポリプロピレン

試料量：0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：100℃

評価値：1秒1g当たりの発光強度

4.3.2.5 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変化

劣化ポリプロピレンの発光強度測定により、劣化ポリプロピレンは多くのヒドロパーオキサイドを含有していることがわかった。ヒドロパーオキサイドは、自動酸化反応の initiator として働くため、このような劣化試料が存在することで未劣化試料の酸化速度が速くなる可能性が考えられる。そこで、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。

4.3.2.5.1 ポリプロピレンの発光強度の再現性

ポリプロピレンの自動酸化反応は気固反応であるため、ポリプロピレンと酸素との接触が酸化速度に大きく影響する。劣化ポリプロピレンと未劣化ポリプロピレンの混合比を変える際には、未劣化ポリプロピレンの使用量が変化する。このため、試料量が変わることによって酸化速度が大きく変化する場合には、劣化ポリプロピレンの initiator としての働きを評価することはできないと考えられる。そこで、試料量を変化させた際の未劣化ポリプロピレンの発光強度変化について測定を行った。試料量 0.1g および 0.2g での測定結果を Fig.4.10 に示す。最大発光強度ならびに最大発光強度を示すまでに要する時間のどちらについても、試料量の変化による大きな差は確認されなかった。これより、今回の実験スケールにおいて、試料量による酸化速度の変化はほとんどないと考えられる。

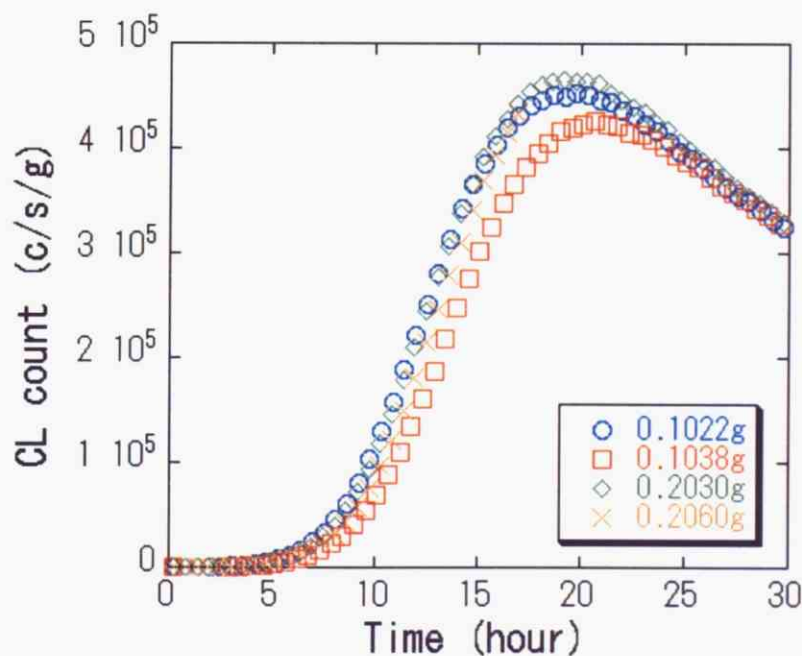


Fig.4.10 ポリプロピレンの発光強度変化

測定試料：ポリプロピレン

試料量：0.1g、0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：100℃

評価値：1秒1g当たりの発光強度

4.3.2.5.2 混合系の発光強度変化

劣化試料と未劣化試料を混合した試料を用いて、酸素雰囲気下において 100℃で等温保持した際の発光強度測定を行った。混合割合は、未劣化試料を基準として、100%から、75、50、25、0%まで変化させた。ここで、0%のものは、劣化試料のみの場合である。

測定結果を Fig.4.11 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。劣化ポリプロピレン単独及び未劣化ポリプロピレン単独での発光強度測定結果から、初めのピークが劣化ポリプロピレン中のヒドロパーオキシドに由来する発光で、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物の分解による発光だと考えられる。前半のピークの場合、劣化ポリプロピレンの試料量とピーク高さの間に非常に良い相関が得られたことから劣化ポリプロピレンが存在することで未劣化ポリプロピレンの酸化が即座に始まることはないと考えられる。一方、後半のピークの場合、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最大発光強度を示す時間が早くなる傾向が見られた。これは、劣化ポリプロピレン中のヒドロパーオキシドが 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。この結果から、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。

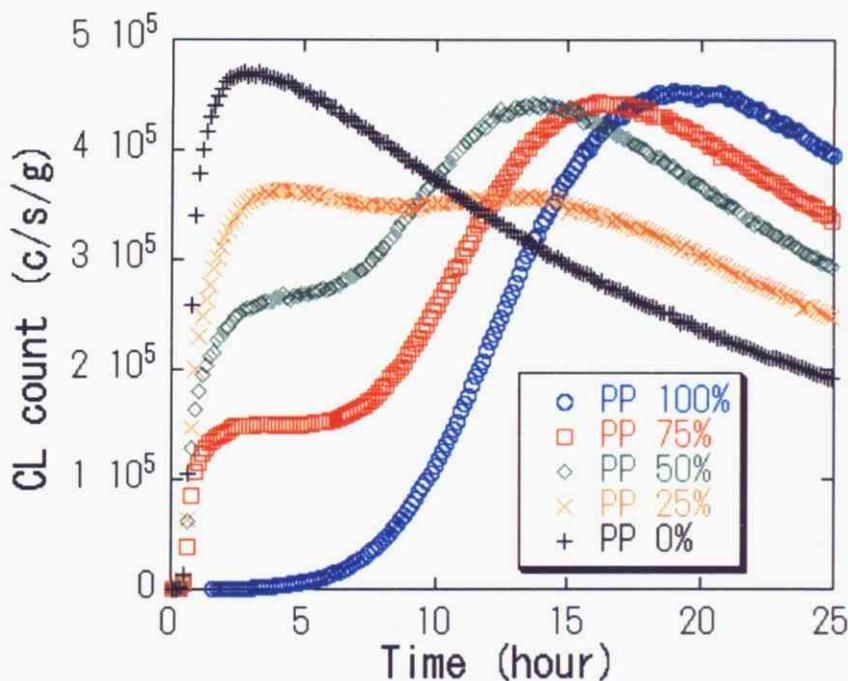


Fig.4.11 劣化ポリプロピレン-未劣化ポリプロピレン混合系の発光強度変化

測定試料：劣化ポリプロピレン (80℃、5day)

未劣化ポリプロピレン

試料量 : 0.2g

雰囲気 : 酸素 50ml/min

測定温度 : 100℃

評価値 : 1秒 1g 当たりの発光強度

4.3.3 リノール酸の発光強度測定

食品や木材中に含まれる不飽和脂肪酸は非常に酸化されやすいことが知られている。RDFの構成成分として食品や木材が数十%を占めていることから、RDF中にはある程度の不飽和脂肪酸が含有されていると考えられる。そこで、リノール酸について発光強度測定を行い、リノール酸の低温酸化について検討した。

4.3.3.1 発光強度の温度依存性

未劣化のリノール酸について、60℃、80℃、100℃で保持した際の発光強度変化測定を行った。測定結果を Fig.4.12 に示す。80℃の場合は三時間ほどの誘導期を経て、100℃の場合は即座に発光強度が増加することが確認された。60℃の場合に顕著な増加が観察されなかったが、ポリプロピレンと同様にさらに長時間保持することで発光し始めると考えられる。また、100℃の場合には、測定開始から7時間ほど経過すると発光が減少していく様子が観察された。これは、リノール酸の酸化がさらに進行した結果、熱的に安定な物質に変化したためだと考えられる。これらの結果より、リノール酸は非常に酸化されやすいことが示唆される。

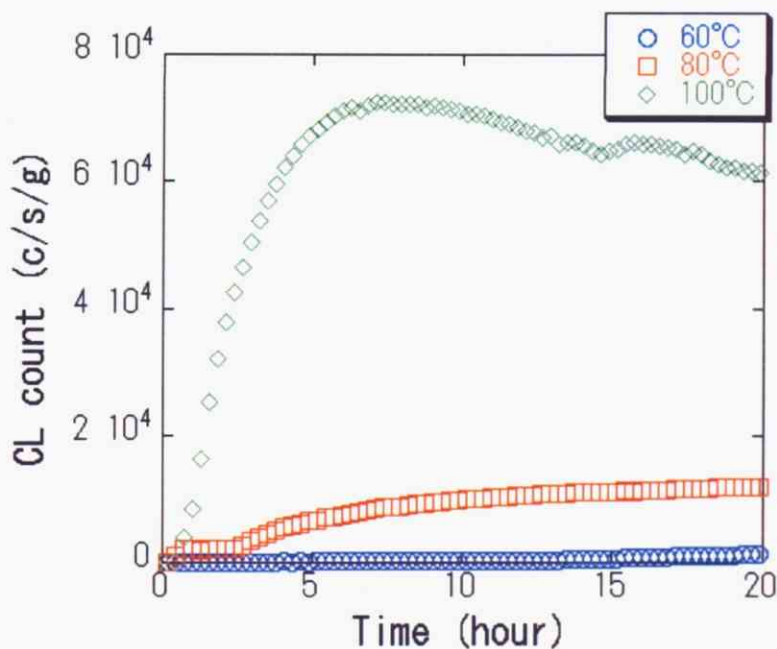


Fig.4.12 リノール酸の発光強度変化

測定試料：リノール酸

試料量：0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：60℃、80℃、100℃

評価値：1秒1g当たりの発光強度

4.3.3.2 含浸状態のリノール酸の発光強度変化

RDF は多成分系であり、混合されることで酸化が促進される可能性が考えられる。そこで、リノール酸-セルロース混合系における発光強度測定を行った。実験は、セルロースとリノール酸を1:1で混合した試料を用い、窒素流量 100ml/min、保持温度 60℃、80℃、100℃、120℃で行った。

測定結果を Fig.4.13 に示す。発光強度の顕著な増加が確認された。混合系と混合していない系との比較を行うため、リノール酸-セルロース混合系の発光強度とリノール酸、セルロースについて単独に測定し、それらを足し合わせた発光強度とをプロットしたグラフ Fig.4.14 である。80℃、100℃のどちらの場合も、混合系においてより急激な発光強度の増加とその後の発光強度の減少が確認された。このことから、リノール酸とセルロースが同時に存在することで、酸化が促進されることが示唆される。これは、セルロースにリノール酸が含浸することで酸素との接触面積が増大しリノール酸が酸化されやすくなったためだと考えられる。

以上のことから、次の可能性が考えられる—使用時の経年劣化に加え、製造過程において加えられる熱履歴によって、生ごみ中に含まれる不飽和脂肪酸の酸化および熱分解が起こる。この際、不飽和脂肪酸は含浸状態であると考えられることから、酸化分解は急速に進行し、その結果、熱的に比較的安定な物質に変化しているのではないか—。

そこで、以下で劣化リノール酸について検討を行った。

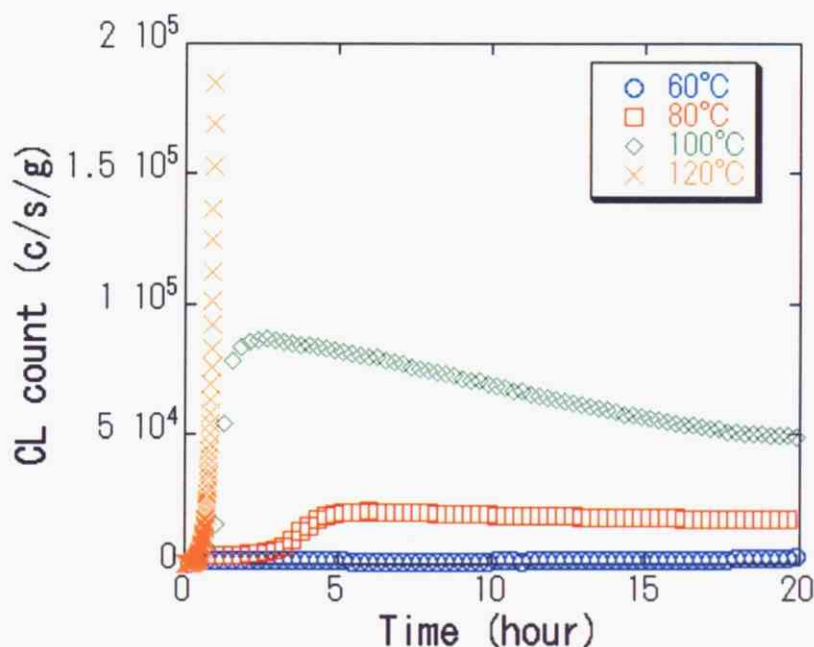


Fig.4.13 リノール酸（セルロース含浸状態）の発光強度変化

測定試料：リノール酸 + セルロース (1:1)

試料量：0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：60℃、80℃、100℃、120℃

評価値：1秒1g当たりの発光強度

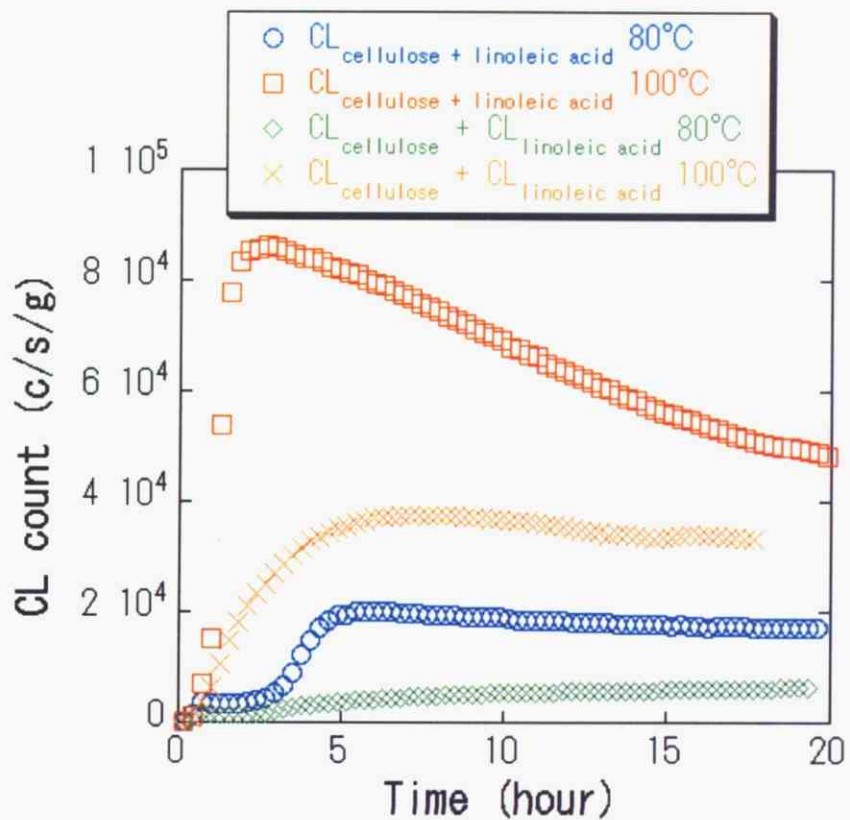


Fig.4.14 含浸させたリノール酸と含浸させていないリノール酸の発光強度の比較

測定試料：リノール酸 (セルロース含浸)、リノール酸

試料量：0.2g

雰囲気：酸素 50ml/min

測定温度：80°C、100°C

評価値：1秒1g当たりの発光強度

4.3.3.3 劣化リノール酸の発光強度変化

4.3.3.2 での仮定について検討を行うため、劣化リノール酸の窒素雰囲気及び酸素雰囲気下における発光強度測定を行った。

4.3.3.3.1 窒素雰囲気下

劣化リノール酸として、Table 4.3 の条件で熱劣化させたものを測定試料として用いた。圧縮、乾燥、成型といった RDF 製造過程において、RDF は 80℃程度で数時間保持されていることから、製造過程における熱履歴によるリノール酸の酸化について検討するため、80℃および 100℃で 5 時間保持する条件を設定した。また経年劣化によってさらに酸化されているリノール酸について検討するため、80℃で二日および七日保持する条件を設定した。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.4.15 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られる。

80℃で酸化させたリノール酸は保持時間二日の場合は保持時間五時間に比べ最大発光強度の増加が見られたが、保持時間七日の場合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。

Table 4.3 熱劣化条件

保持温度	保持雰囲気	保持時間
80℃	酸素 1MPa	5時間、2日、7日
100℃	酸素 1MPa	5時間

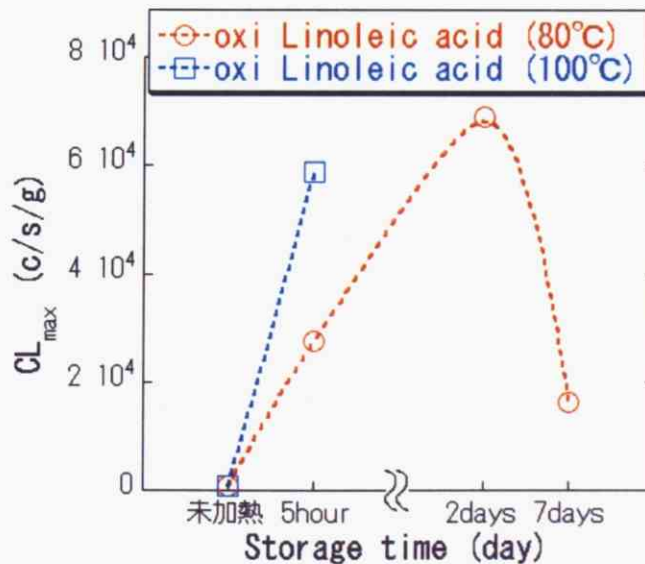


Fig.4.15 劣化リノール酸の発光強度
 測定試料：劣化リノール酸 (80℃、100℃)
 試料量：0.2g
 雰囲気：窒素 100ml/min
 測定温度：30℃～150℃ (2K/min)
 評価値：1秒1g当たりの最大発光強度

4.3.3.3.2 酸素雰囲気下

劣化リノール酸について、酸素雰囲気下で 80℃等温保持した際の発光強度変化を測定した。測定結果を Fig.4.16 に示す。劣化試料は、発光強度増加までの誘導期が見られなくなった。これは、酸化によって生成したヒドロパーオキシドを initiator とした自動酸化反応が進行していると考えられる。ここから、RDF 製造工程の熱履歴によって RDF の発熱危険性が高まる可能性が示唆される。また、5 時間保持したリノール酸は未酸化のものに比べ大きな発光が増加する様子が見られたが、80℃で二日および七日保持したリノール酸は未加熱のものより発光強度が減少する様子が観察された。これは、酸化分解が進行することで、リノール酸が熱的に安定な物質に変化していることを示唆している。これから、酸化分解が非常に進行した試料の場合、さらなる酸化は進行せず、自動酸化反応による発熱危険性が減少する可能性が示唆された。

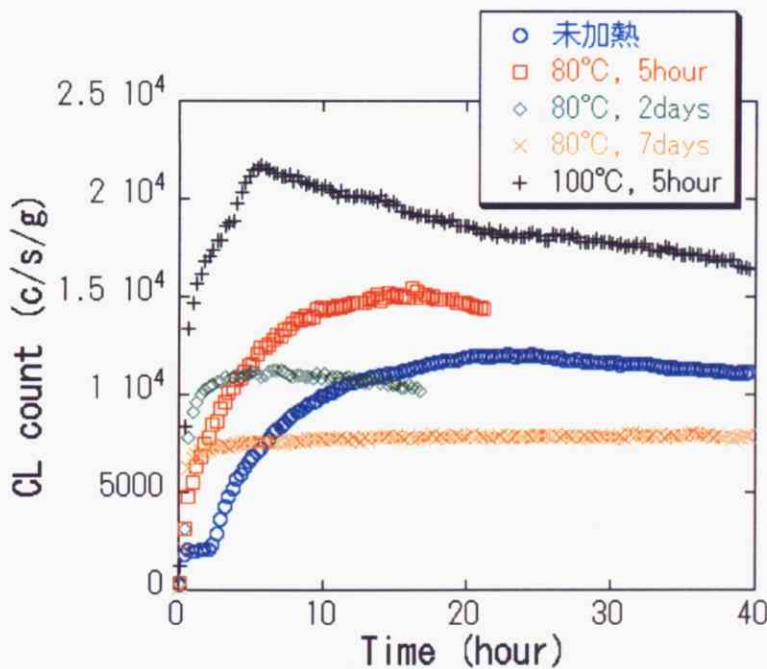


Fig.4.16 劣化リノール酸の発光強度
 測定試料：劣化リノール酸 (80℃、100℃)
 試料量：0.2g
 雰囲気：酸素 50ml/min
 測定温度：80℃ (2K/min)
 評価値：1秒1g当たりの発光強度

4.4 まとめ

本章では、RDF 中の低温酸化成分の検討を目的とし、RDF の構成成分から選定した RDF モデル物質を用いて、酸素吸収量と発光強度との関係、劣化および未劣化試料の化学発光測定、混合系での化学発光測定を行った。

セルロースについては、想定している温度領域では顕著な発光の増加は確認されなかった。このことから、セルロースは RDF の低温酸化による発熱への寄与は小さいことが示唆された。

ポリプロピレンの酸素吸収量と発光強度との関係から、発光が自動酸化反応に関与していることが示唆された。また、ポリプロピレンは 60℃保持でも発光強度の増加が観察されたことから、ポリプロピレンは RDF の低温酸化による発熱への寄与が大きいと考えられる。さらに、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から、劣化試料が存在することで全体の酸化の進行が早まることが示唆された。

劣化リノール酸の発光強度測定から、リノール酸はポリプロピレンやポリエチレンなどのプラスチックよりも酸化反応の進行が早く、セルロースなどと混合することで含浸状態になると、酸化の進行はさらに早くなることが示唆された。ただし、酸化分解が進行したリノール酸の場合、リノール酸は熱的に安定な物質に変化してその結果、酸化があまり進行しない可能性が示唆された。

以上の RDF モデル物質の発光強度測定から、RDF 構成成分中の低温酸化に寄与している主成分はポリプロピレンなどのプラスチック類およびリノール酸などの不飽和脂肪酸であると考えられる。ただし、金属による触媒効果によって酸化反応が促進される可能性やより低温での酸化反応について今後検討を行う必要があると考えられる。

第 5 章

総括

第5章 総括

本研究では、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。一般に自動酸化反応によって有機物はヒドロパーオキシドを生成することが知られている。このヒドロパーオキシドは熱などの刺激によって比較的容易に分解し、このときの分解エネルギーは熱や光などといった形で放出される。そこで、この放出された光を捉えることで酸化反応が実際に起こっているかどうか評価できると考え、検討方法として、化学反応に起因する発光を高感度に測定することができる化学発光測定法を用いた。

第2章では、酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドの定量的な評価および分解によって放出される光と分解熱との関係について検討し、以下のことが明らかになった。

- ・ 過酸化分解量と発光強度との間には強い正の相関が得られた。
- ・ 二成分混合による発光強度の大きな増加・減少は確認されなかった。
- ・ 発熱量と発光量との間に正の相関が得られた。

これらから、発光強度を測定することで、ヒドロパーオキシドの定量的評価およびそれによって放出される発熱量が推算できると考えられる。

第3章では、RDF の発光強度を窒素及び酸素雰囲気下において測定し、以下のことが明らかになった。

- ・ 窒素雰囲気下において昇温することで RDF の発光強度が増加することが観察された。
- ・ 酸素雰囲気下においてヒドロパーオキシドに由来する励起カルボニルおよび一重項酸素の発光スペクトルが確認された。
- ・ 速度論解析によって RDF の発光は自動酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドに由来するものだと示唆された。

これらから、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シドが存在し、これをイニシエータとした自動酸化反応が 100℃以下の低温で進行していると考えられる。

第4章では、RDF 中の低温酸化成分の検討を目的とし、RDF の構成成分から選定した RDF モデル物質を用いて、酸素吸収量と発光強度との関係、劣化および未劣化試料の化学発光測定、混合系での化学発光測定を行ったところ、以下のことが明らかになった。

- ・ セルロースは低温での発光強度の顕著な増加は確認されなかった。
- ・ ポリプロピレンは 60℃保持によって発光強度が増加する様子が観察された。
- ・ 劣化ポリプロピレンが存在することで、全体の酸化が進行する様子が観察された。
- ・ リノール酸はポリプロピレンより早く酸化し、含浸状態になることでより酸化が促進される様子が観察された。
- ・ 酸化分解が非常に進行したリノール酸は、酸化があまり進行しない様子が観察された。

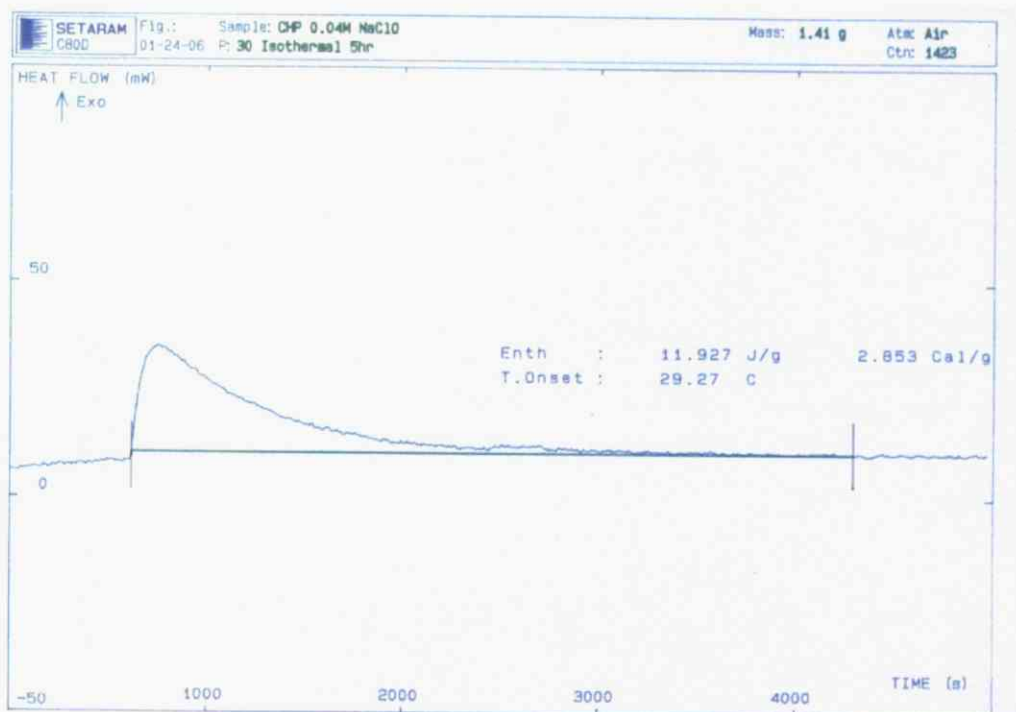
これらから、RDF 構成成分中の低温酸化に寄与している主成分はポリプロピレンなどのプラスチック類およびリノール酸などの不飽和脂肪酸であると考えられる。ただし、金属による触媒効果によって酸化反応が促進される可能性や、より低温での酸化反応について今後検討を行う必要があると考えられる。

付録 1

C80 測定データ

1. 有機過酸化物の C80 測定結果

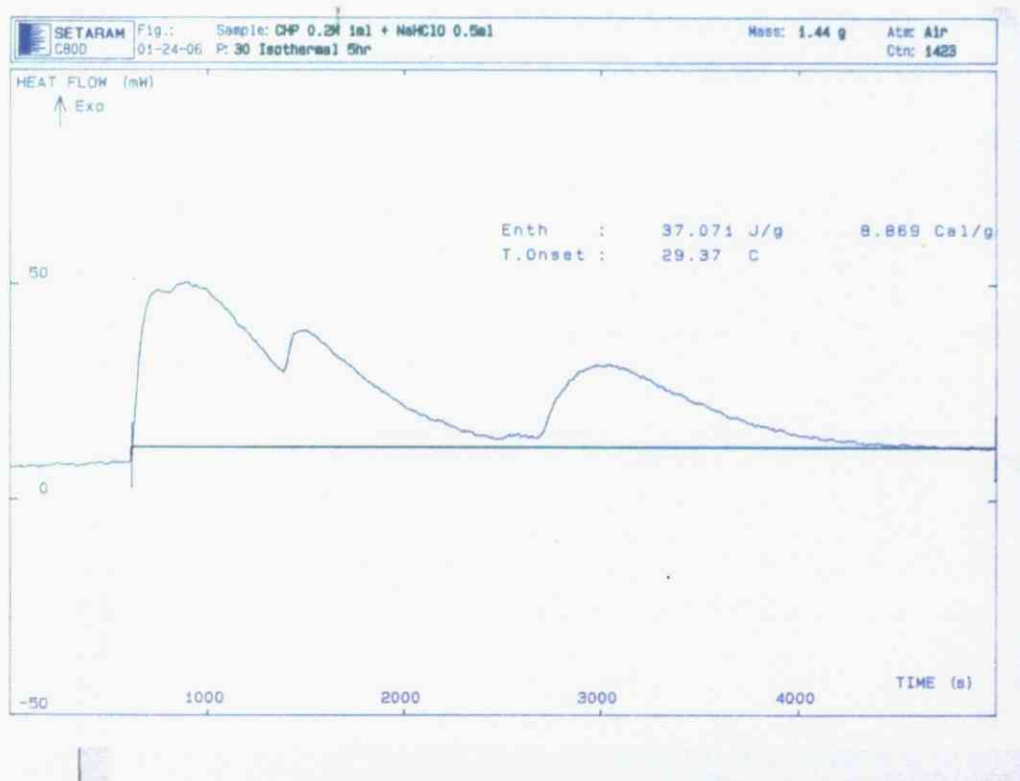
C80 による有機過酸化物分解時の発熱量測定結果を以下に示す。



CHP (0.04mol/l) 2ml + NaClO 1ml

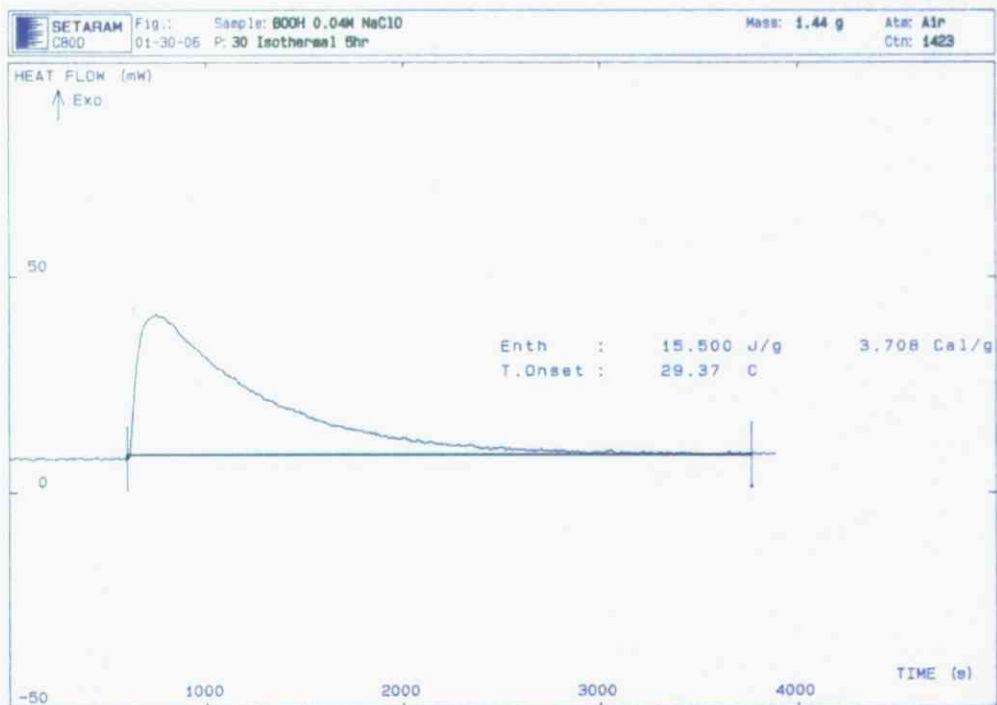


CHP (0.1mol/l) 2ml + NaClO 1ml

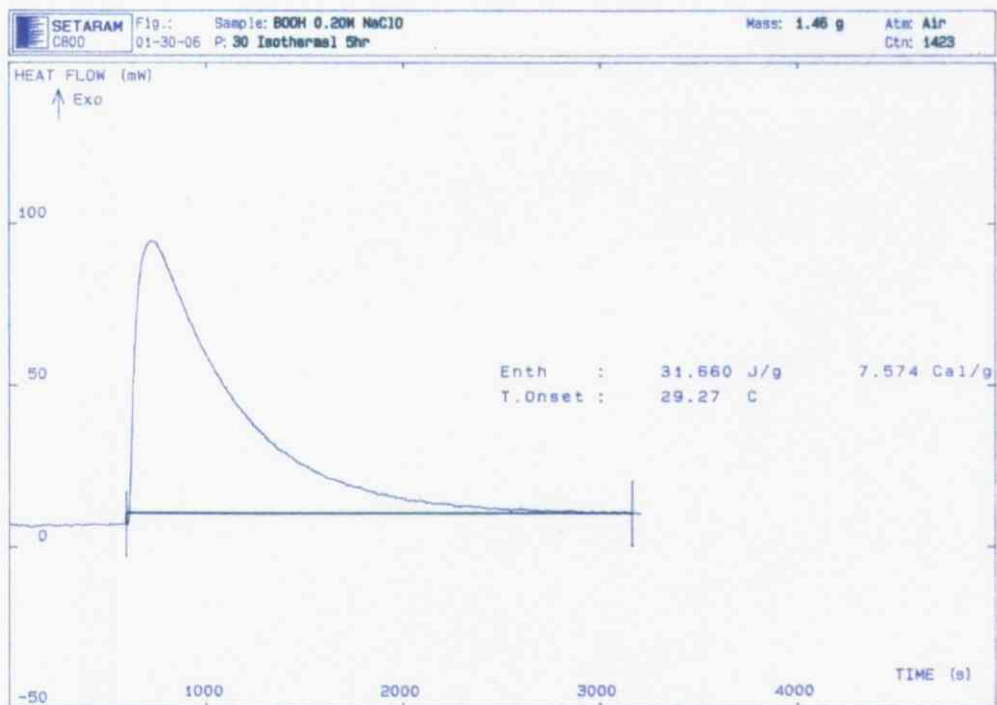


CHP (0.2mol/l) 2ml + NaClO 1ml

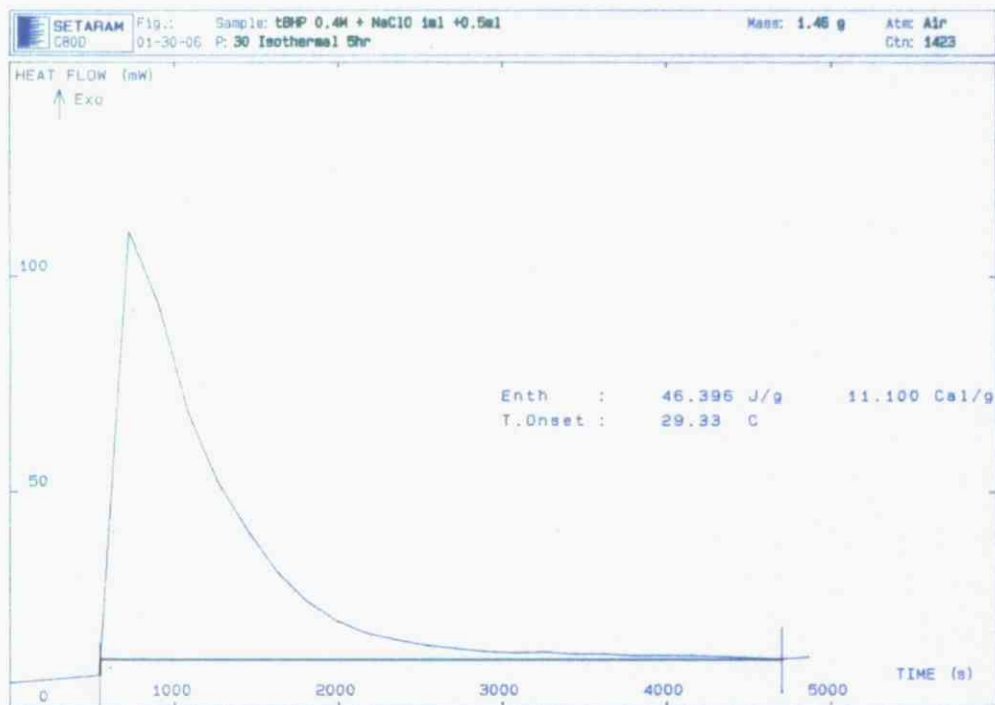
Heat Flow の値が他のものに比べて乱れているのは、CHP と次亜塩素酸ナトリウムを混合する際に用いた攪拌翼がうまく回らなかったためである。2700 秒付近から攪拌翼がうまく回りだした。全体の発熱量について大きな影響はないと考え、この測定から発熱量の導出を行った。



t-BHP (0.04mol/l) 2ml + NaClO 1ml



t-BHP (0.20mol/l) 2ml + NaClO 1ml



t-BHP (0.40mol/l) 2ml + NaClO 1ml

付録 2

劣化ポリプロピレンの ARC 測定

1. はじめに

第4章において、RDFモデル物質について化学発光測定を行った結果、熱劣化した試料は未劣化の試料に比べ非常に短時間で発光を示すことが明らかになった。発光は自動酸化反応によって生成されるヒドロパーオキシドの分解に由来するので、発光と同時に大量の熱が放出されているはずである。このことから、劣化試料はより低温で自己発熱する危険性が考えられる。

本章では、劣化試料の貯蔵時の蓄熱危険性について、断熱熱量計であるARCを用いて検討した。

2.1 実験試料

測定試料として、60℃で22日等温保持したポリプロピレンを使用した。化学発光測定の結果から、ポリプロピレン中には大量のヒドロパーオキシドが含有している。

2.2 実験装置

実験には、コロムビアサイエンティフィック社製、ARC (Accelerating Rate Calorimeter : 加速速度熱量計) を用いた。

Fig. 2.1、Fig. 2.2 に ARC 装置概要を示した。断熱型の装置であり、自己発熱による温度および圧力の時間変化を測定、記録し、断熱系の反応理論に基づいた解析を行う機能を有している。試料容器が 9ml と比較的大きく、耐圧性の高い容器を用いているために実際に近い条件で数 g 程度の反応原液を断熱条件下で反応させ、暴走反応や熱爆発を再現することが可能である。さらに、万一試料容器が破裂しても、ジャケット全体が頑丈な格納容器に収納されているため、安全である。このため、酸素加圧などの厳しい条件においても安全に実験を実施できる。

測定に際しては、はじめにある温度で一定時間待ち時間(通常 10 分)発熱の有無を探索する。発熱とみなされる温度上昇が見られない場合には、さらに温度を上げて発熱の有無を調べる。測定フローを Fig. 2.3 に示した。このように等温貯蔵条件をいろいろと変化させたあとの熱的挙動を連続して観察できる。一定の発熱が見られた場合には、試料容器の温度とジャケット温度の差を 0.05K 以内に制御し系全体の温度が断熱的に上昇していく。このとき試料温度が指数的に上昇し、最高温度 T_f に達する。測定温度可能範囲は、常温から 250℃である。

ARC は断熱状態を精度よく実現しており、TMR(最大発熱速度到達時間)を内蔵のプログラムで評価することができる。また、活性化エネルギー、反応次数、頻度因子、分解熱などの速度論的パラメーターの評価や、自触媒効果の有無の判定なども可能である。ただし試料量が数 g と少なく、実際のプロセスに比べて試料容器の熱容量が大きいので、試料容器の影響を適切に補正する必要がある。

試料を攪拌する機能や種々材質の試料容器が用意されている。

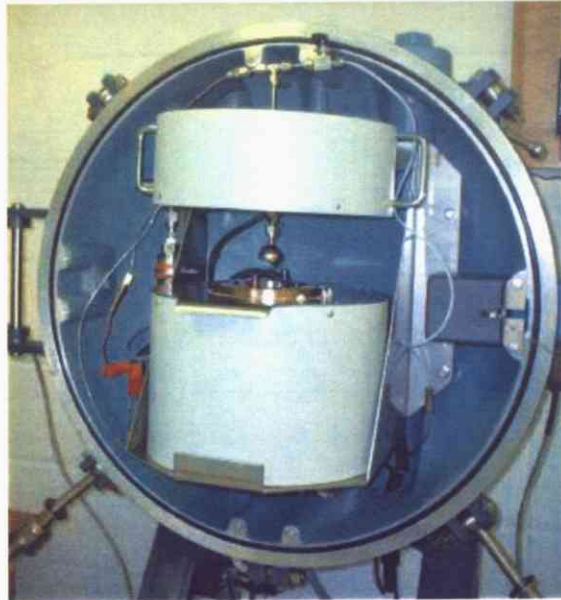


Fig. 2.1 ARC 装置

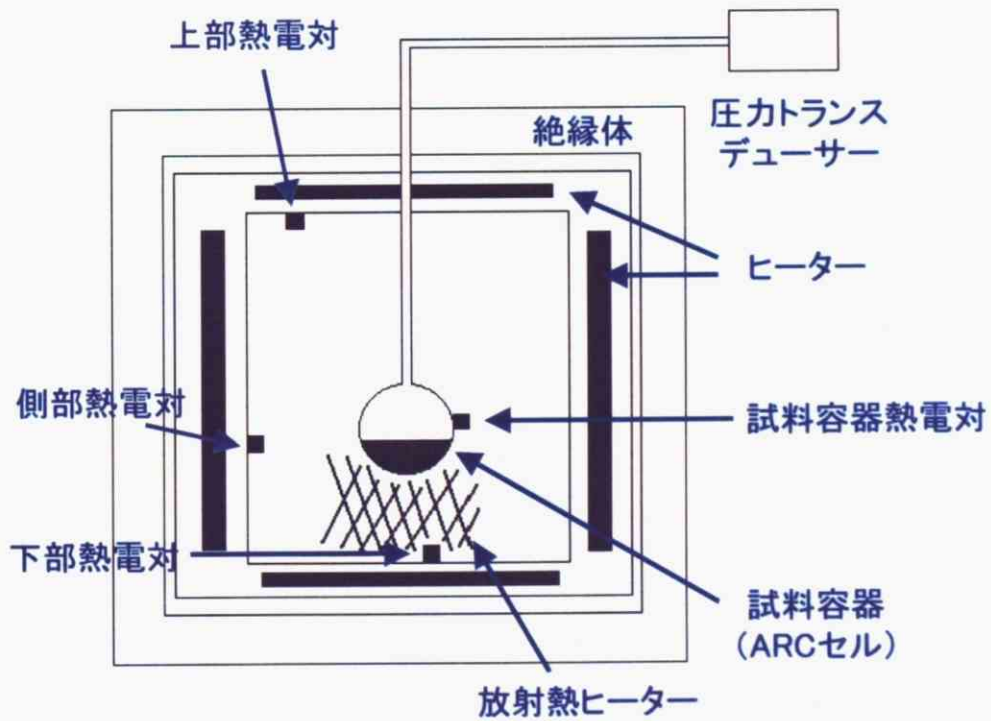


Fig. 2.2 ARC 装置概要

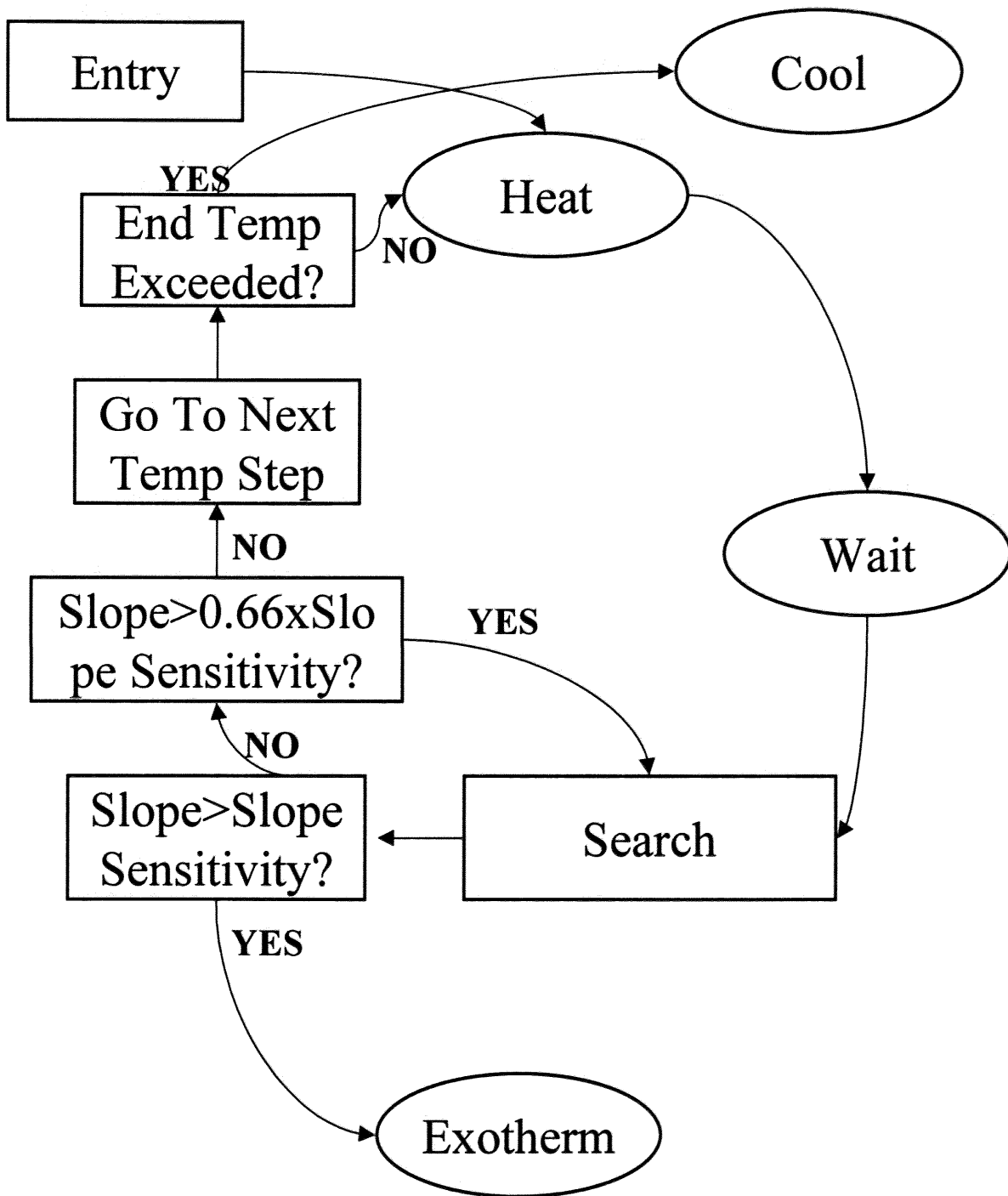


Fig. 2.3 ARC 測定フロー

2.3 実験方法

試料を ARC セルに入れ、酸素で加圧した後、時間変化に伴う温度・圧力の変化を観察した。測定条件は Table 2.1 に示す。

Table 2.1 測定条件

昇温開始温度	50°C
昇温終了温度	200°C
発熱検知感度	0.01K/min
ステップ温度	5°C
待機時間	10分
試料量	0.9g
開始圧力	1MPa

3. 劣化ポリプロピレンの ARC 測定結果

劣化ポリプロピレンの ARC 測定結果を Fig.3.1、Fig.3.2 に示す。75°Cでステップ昇温から断熱モードに切り替わった。これから、75°Cという低温下において劣化ポリプロピレンは顕著な発熱を示すことが確認された。この結果は、化学発光測定の結果と一致している。

今回測定を行ったのは、一種類の試料についてのみだが、今後劣化状態の違いによって発熱開始温度にどのような差が出るか検討する必要があると考えられる。

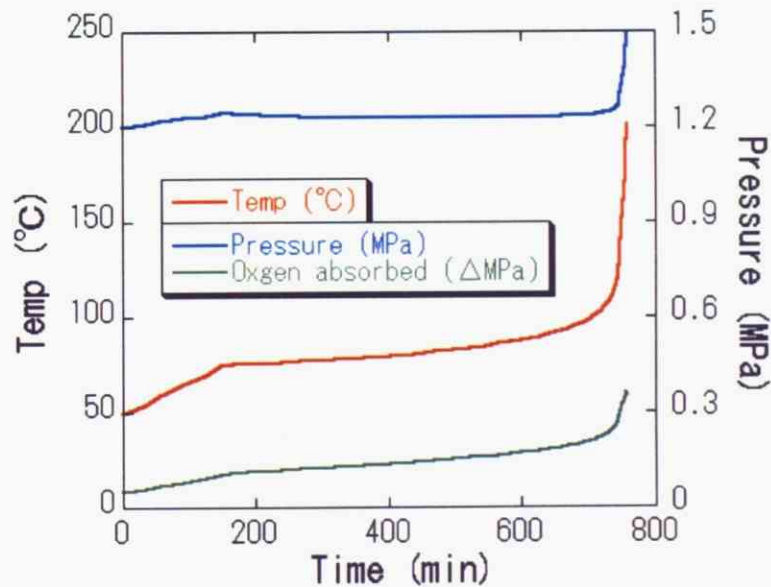


Fig.3.1 Time VS. Temp, Pressure, Oxygen absorbed

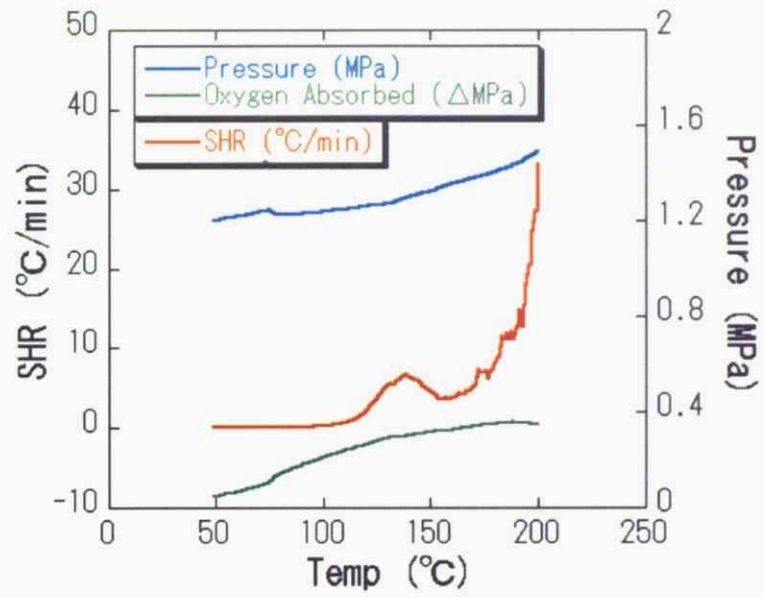


Fig.3.1 Temp VS. SHR, Pressure, Oxygen absorbed

参考文献

- 1) 若倉正英, 「廃棄物処理における安全性」, 環境技術, vol.34, No.10, pp.716-721 (2005)
- 2) 駒宮功額, 「大量堆積有機物の自然発火」, セイフティダイジェスト, vol.50, No.12, pp.30-38 (2004)
- 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 (2003)
- 4) 田村昌三, 化学安全プロセスハンドブック, 朝倉書店 (2000)
- 5) 平野敏右, 燃焼学—燃焼現象とその制御—, 海文堂 (1986)
- 6) 安原昭夫, 「ごみ固形燃料 (RDF) の火災危険性と事故原因について」, 安全工学, vol.43, No.6, pp.392-399(2004)
- 7) 環境省ごみ固形燃料適正管理検討会報告書, ごみ固形燃料の適正管理方策について (2003)
- 8) 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)
- 9) G.A.George, Chemiluminescence at Nearly Ambient Conditions in “Luminescence techniques in solid state polymer research”(L.Zlatkevich,ed., M.Dekker, New York, 1989)
- 10) L.Zlatkevich, Chemiluminescence in evaluating thermal oxidative stability in “Luminescence techniques in solid state polymer research”(L.Zlatkevich,ed., M.Dekker, New York, 1989)
- 11) 薄木理一郎, 「ケミルミネッセンス測定による食品油脂劣化度の判定」, 日本食品工業学会誌, Vol.32, No.1, PP.74-81(1985)

研究成果発表実績

(1) 学会発表

国内 1 件、海外 1 件

- ・ 高岡央明, 新井充, 清水芳忠, 若倉正英 : RDF の低温酸化に関する研究, 第 38 回安全工学研究発表会 (2005)
- ・ Teruaki Takakoka, Mitsuru Arai, Yoshitada Shimizu & Masahide Wakakura, “Research on Spontaneous Ignition of Piled Waste in Storage”, Asia Pacific Symposium On Safety 2005 (2005)

謝辞

本論文は、筆者が2004年4月から2006年3月までの間、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻環境システムコース新井研究室（環境安全システム大講座）において行った研究をまとめたものです。

本研究をおこなうにあたり、様々な方のご助力を得ました。ここに感謝の意を述べたいと思います。

新井充教授には、様々なご指導、アドバイスありがとうございました。特にゼミや輪講でのアドバイスによって、検討課題が明確になりスムーズに研究を進めていくことができました。また、様々な研究会に参加する機会を与えていただいたことで、知識を深めることができました。

神奈川産業技術総合研究所の若倉正英さん、内田剛史さん、清水芳忠さんには、研究の方針から考察まで多岐に渡る指導、アドバイスをしていただきありがとうございました。特に、清水芳忠さんには、共同研究者として常日頃から指導をいただきました。私の修士論文が、清水さんが博士論文を書く際の役に立てば幸いです。

星野さんと加藤さん。この二人がいなかったら、私がこの研究を始めることはなかったと思います。あのときの会話が私にとってのターニングポイントだったと思います。ありがとうございました。

山中さんには、研究に必要な試薬の提供を快く引き受けていただきました。ありがとうございます。

新井研究室の皆様には、研究室生活において大変お世話になりました。特に酒井さんには、研究室生活の過ごし方を教わりました。私が研究室に泊まるようになったのは、酒井さんの影響によるものが大きいです。

最後に、研究生活を続けていく上で必要な様々な援助をしてくれた両親に感謝の意を表して終わりたいと思います。

2006年2月2日

高岡央明