

RDF 発熱・発火とその対策に関連する実験的知見
 (環境省 RDF 検討会への報告)

独立行政法人 国立環境研究所
 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター

本報告は RDF が発熱・発火に至るメカニズムを解明すべく、(独)国立環境研究所で行った実験の結果を中心に、緊急的にまとめたものである。

1. RDF の性状と物性について

実験に使用した RDF の性状と物性を表 1 に示した。

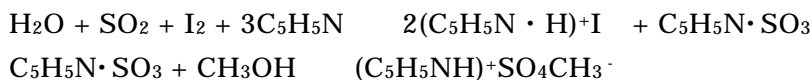
表 1 実験に使用した RDF の性状など

事業所名		富山県:南砺リサイクルセンター	三重県上野市:さくらリサイクルセンター	三重県:香肌奥伊勢資源化広域連合	滋賀県:湖東広域衛生管理組合リバースセンター
製造年月日		H15.9	H15.10.21	H15.10.15 前後	H15.10
ごみ組成分析 (事業者提供)	紙・布類	30.0~64.4%	25.8	33.3~63.6	54.84
	合成樹脂・ゴム類	23.7~55.3%	12.1	13.1~32.5	24.60
	木・竹・わら類	0.6~8.3%	7.2	1.2~9.9	1.61
	厨芥類	4.7~19.4%	50.3	7.6~36.8	7.66
	不燃物類	0~0.6%	3.4	0.6~3.3	6.45
3成分 (事業者提供)	水分(%)	29.4~58.7	57.6	48.2~56.3	53.82
	灰分(%)		4.5	4.9~7.5	7.52
	可燃分(%)		37.9	38.8~46.6	38.66
RDF 性状データ (事業者提供)	水分(%)		5.6	8.40	2.3~2.9
	灰分(%)		9.7	11.32	8.8~10.3
	可燃分(%)				86.8~87.9
	寸法(mm)		16.5 × 44.0	20 × 36	
	かさ密度(g/cm ³)		0.57	0.44	0.527~0.573
	粉化度(%)		0.51	1.63	
元素分析値 (事業者提供)	炭素(%)			40.17	44.2~46.5
	水素(%)			5.64	5.8~6.5
	窒素(%)		1.45	1.19	0.73~1.6
	酸素(%)				32.2~35.9
	塩素(%)		0.77	0.20	0.64~0.79
	イオウ(%)		0.01 未満	0.10	0.31~0.53

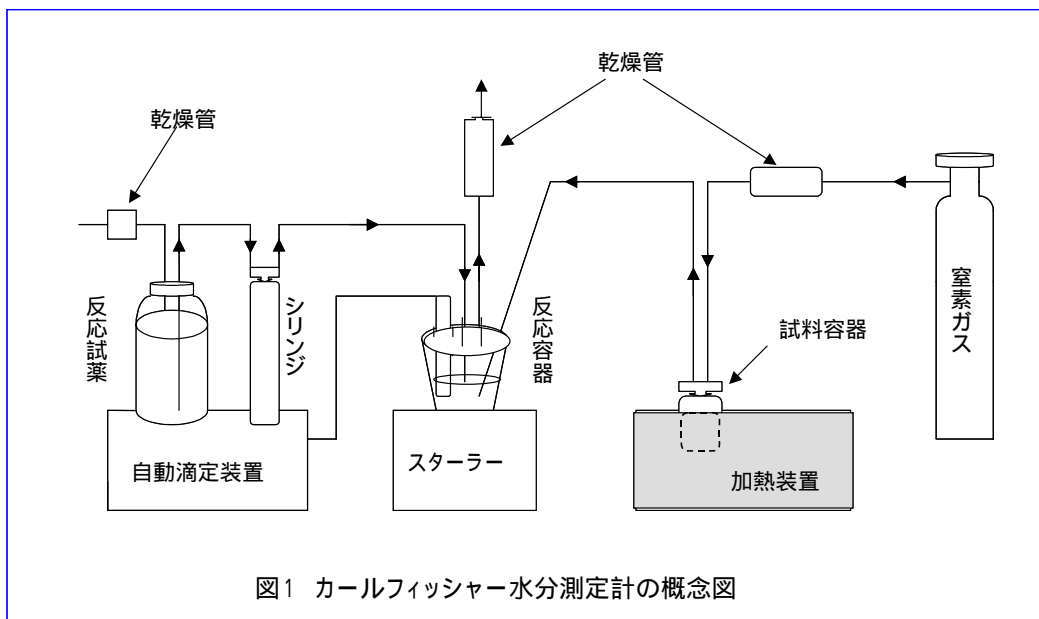
化学分析値 (事業者提供データ)	Ca 含量 (%)		2.4	0.91	
	Cd (mg/kg)		2.5	<3	<0.5
	Pb (mg/kg)		45	8.8	61
	As (mg/kg)		0.5 未満	<0.5	<2
	全水銀 (mg/kg)		0.18	<0.05	<0.1
	Se (mg/kg)		0.1	<0.03	<0.5
	全クロム (mg/kg)		54	14	22
	Al (mg/kg)		6000	2000	
水分： 国環研	水分 (%) JIS 法	3.07	3.80	5.64	3.28
	水分 (%) C-F 法*	3.98	5.23	8.15	4.49
元素分析値： 国環研	炭素 (%)	47.48	49.73	44.77	46.59
	水素 (%)	7.00	7.48	6.26	6.73
	窒素 (%)	1.08	1.11	1.02	1.18
熱分析	発火点 ()	493.1	475.5	491.6	472.8
溶出試験：無機イオン， 国環研	アモニウムイオン(mg/kg)	72.5	297	509	106
	塩化物イオン(mg/kg)	4500	3190	3900	4770
	硝酸イオン (mg/kg)	171	139	130	296
	硫酸イオン (mg/kg)	850	1020	903	976
ICP 分析結果： 国環研	Al (mg/kg)	8400	6400	14100	7400
	As (mg/kg)	0.6	0.6	0.6	0.5
	B (mg/kg)	9	9	35	14
	Ba (mg/kg)	54	109	153	73
	Ca (mg/kg)	26700	19800	31200	19700
	Cr (mg/kg)	38	70	46	44
	Cu (mg/kg)	37	80	490	38
	Fe (mg/kg)	1290	3960	2200	1700
	K (mg/kg)	6800	7400	5100	6600
	Mg (mg/kg)	1500	1500	1600	1700
	Mn (mg/kg)	60	110	60	150
	Na (mg/kg)	5200	3000	4100	5400
	Pb (mg/kg)	23	52	90	26
	Sb (mg/kg)	150	22	38	15
	Se (mg/kg)	0.2	0.1	0	0.1
	Si (mg/kg)	5900	5400	5800	5900
Sr (mg/kg)	42	36	65	30	
Zn (mg/kg)	190	210	190	270	

* C-F 法：カールフィッシャー法（詳細は後述）

含水率が生物発酵における重要な因子であるため、カールフィッシャー法による水分測定を行った。カールフィッシャー法は JIS で定めている水分測定法で、原理的には下記の反応で消費されるヨウ素量を測定するものである。



今回使用した装置の概要を図 1 に示した。



粉碎試料調製について

各種測定において、使用した粉碎試料は下記の 4 種類のいずれかである。

一次粉碎試料：粗粉碎機を用いて粉碎し、10mm の篩いを通過したもの

二次粉碎試料：一次粉碎試料を常温で、微粉碎機で粉碎し、2mm の篩いを通過したもの。

三次粉碎試料：二次粉碎試料を液体窒素で凍結し、超遠心粉碎機（Retsch 社製 ZM100、ローター回転数 14000rpm）で粉碎し、0.25mm の篩いを通過したもの。液体窒素を使用するため、含水率の測定には使用できない。

微塵切り試料：包丁を使い、料理の微塵切りと同じ要領で裁断したもの。一次粉碎と二次粉碎の中間レベル。

粉碎での問題点：RDF を粉碎する段階で、RDF の水分は空気中の水分と平衡になるようとするため、粉碎度を上げれば上げるほど、真値とのずれが大きくなる。

カールフィッシャー法と JIS 法の比較

乾燥した二次粉碎試料に約 10% 前後の純水を染みこませ、密栓した状態で 1 時間放置後、カールフィッシャー法で水分を測定した。平均回収率は 94% であった。

また、同一 RDF（富山）の一次粉碎試料と二次粉碎試料をカールフィッシャー法でそれぞれ 5 回

ずつ測定した結果ならびに JIS 法での結果は下記の通りであった。なお、JIS 法とは、JISZ7302-3 に規定された廃棄物固形化燃料中の水分試験方法で、二次粉砕した RDF 試料を温度が 107 ± 2 に調節された乾燥室で 1 時間乾燥し、乾燥前後の重量差を水分として計算する方法である。

カールフィッシャー法： 一次粉砕試料の含水率 3.85%、相対標準偏差 3.17%
 二次粉砕試料の含水率 4.57%、相対標準偏差 5.47%
 JIS 法： 一次粉砕試料の含水率 2.92%、相対標準偏差 2.21%
 二次粉砕試料の含水率 3.07%、相対標準偏差 2.00%

カールフィッシャー法では試料の加熱温度や通気ガスの種類や通気速度、測定時間を自由に設定できるように、富山 RDF の二次粉砕試料を用い、JIS 法と類似した条件で測定し、JIS 法と比較した。JIS 法では 107 、1 時間恒温乾燥して重量差から含水率を計算した。カールフィッシャー法では、 107 、1 時間、窒素ガスを $50\text{mL}/\text{min}$ で通気して、揮散してくる水分量を測定した。

JIS 法での含水率は 3.07%

カールフィッシャー法での含水率は 4.25%

カールフィッシャー法における粉砕度と加熱温度の影響

RDF の粉砕度およびカールフィッシャー法での加熱温度が含水率測定に及ぼす影響を表 2 に示した。

表 2 粉砕度と加熱温度が含水率測定に及ぼす影響

RDF 種類	加熱温度 ()	測定された含水率 (%)	
		一次粉砕物	二次粉砕物
富山	130	測定せず	3.95
	150	3.67	3.98
	170	3.85	4.57
三重・香肌	130	5.69	7.65
	150	7.22	8.15
三重・上野	130	4.18	4.46
	150	4.37	5.23
滋賀・湖東	130	3.34	4.28
	150	3.84	4.49
	170	3.77	4.65

窒素ガス流量： $50\text{ mL}/\text{min}$ 、測定時間：20 min

温度を高くすると、熱分解の起こる可能性もあることから、特に断らない限り加熱温度を 150 とすることにした。

JIS 法における粉砕度の影響

RDF の粉砕度が含水率測定に及ぼす影響を表 3 に示した。

表 3 粉砕度が JIS 含水率測定に及ぼす影響

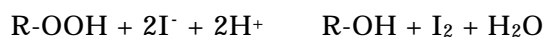
RDF 種類	測定された含水率 (%)	
	一次粉砕物	二次粉砕物
富山	2.92	3.07
三重・香肌	6.59	5.64
三重・上野	3.75	3.80
滋賀・湖東	3.04	3.28

含水率測定のまとめ

JIS 法では加熱乾燥による重量差を基本にしているが、正確な水分測定法であるカールフィッシャー法の値から判断する限り、過熱乾燥による重量差法は少し低めの値となる。しかし、RDF 中に含まれるプラスチック類は吸湿性が乏しく、また RDF は不均質であることを考えれば、正確な水分含量の測定は本質的に難しく、簡便な現在の JIS 法で日常的に測定することの意義はあると考える。ただ、JIS 法による水分測定は真値よりも低めにであることを意識しておくことは大切である。

過酸化物質の測定

台所ごみに含まれる油分が過酸化物質を生成しやすい可能性があるとの判断で、食品衛生試験法で定めている試験法に準拠した方法で分析した。過酸化物質とは試料中の過酸化物質の量を表す値であり、規定の方法により測定したとき、試料 1 kg によってヨウ化カリウムから遊離されるヨウ素のミリ当量数で表される。化学反応式と具体的な分析手順は下記の通り。



二次粉砕した RDF (滋賀県・湖東) 約 30 g を共栓付き三角フラスコ (300 mL) にとり、検体が浸る量の精製エーテルを加え、ときどき振り混ぜながら約 1 時間室温暗所に放置した。つぎに固形物が流出しないようにろ紙でろ過し、フラスコ中の検体に精製エーテルを前の約半量加えて振り混ぜた後、同じろ紙を用いてろ過した。両ろ液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ロータリーエバポレーターでエーテルを完全に除き、残留物を試料とした。この試料に、酢酸・クロロホルム (3:2) 25 mL を加え、微かに加温した後、沈殿物と一緒に共栓付き三角フラスコに速やかに移した。フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した後、用時調製した飽和ヨウ化カリウム溶液 1mL を加え、ただちに栓をしてゆるく振り混ぜたのち、暗所に 10 分間放置し、水 30mL を加えて激しく振り混ぜた後、でんぷん溶液 1mL を指示薬として 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。補正のために空試験を行った。計算は下記の式に従った。

$$\text{過酸化物質価 (meq/kg)} = \left\{ \frac{(a-b)F}{\text{試料採取量 (g)}} \right\} \times 10$$

ここで a は 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定数 (mL), b は空試験における 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定数 (mL), F は 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター。なお、食品

衛生試験法では脂肪分 1 g 当たりの値として表示しているが、この実験では RDF の量を分母にした場合と抽出物量を分母にした場合の値を求めたところ、それぞれの過酸化価は 0.0289 meq/kg-RDF (平均)、0.559 meq/kg-fat (平均)であった。可溶性過酸化価は小さいが、不溶性過酸化物の量を測定中であり、その結果も勘案して最終的な判断を下す必要がある。

熱分析結果

二次粉砕物を使い、窒素気流中と空気気流中での熱分析(熱重量変化(TG)、示差熱分析(DTA))を行った。温度条件は 24.5 から 900 まで 20 /分で昇温した。急速加熱における発火点の測定結果は表 1 に示した。図 2、3 に測定チャートの一例を示した。

窒素気流中では 300 近くから、空気気流中では 200 過ぎから熱分解あるいは酸化が始まり、急激な質量減少が観察されている。このことは発熱によって多量のガスが発生することを意味しており、RDF の事故で報告されている状況と一致している。

空気気流中ではかなりの発熱を伴う酸化が進行しているが、窒素気流中でも弱い発熱を伴う熱分解が起こっている。このことは発熱に多くの空気を必要としないことを意味している。また、発熱でいったん高温になってしまうと、空気を遮断しても熱分解が進行して、発熱が続くと思われる。

また、発熱によって炭化した RDF を熱分析した結果、発火点が約 100 近く下がっていることも判明した。つまり、発熱によって炭化した RDF は通常よりも自然発火しやすい状況になっているのである。

2. RDF の生物発酵と含水率・空気中吸湿との関係

2.1 RDF の含水率と生物発酵の関係

RDF などの腐敗しやすい有機物を含む試料はある程度以上の水分を含むと生物発酵が起こることが知られている。RDF の場合、どの水分含量あたりから生物発酵が起こり、どの程度の発熱になるのか、といった点を明確にするため、モデル実験を行った。

三重県上野の RDF を試料に選び、加湿器で時間をかけて RDF に万遍なく湿気を与え、図 4 に示す装置に充填した。好氣的条件で発熱が起こるので、図に示したような方法で通気をした。つまり、通気による熱の発散を極力防ぐために、通気ラインを確保しておき、RDF の方には空気がゆっくりと拡散する工夫をし、最終的にラインへの通気速度は 15mL/min とした。今回は温度上昇の測定を主にしたため、発生したガスの分析は行っていない。

使用した吸湿 RDF の水分含量は微塵切り裁断試料で測定した。結果は以下の通り。

コントロール試料	水分含量 5.23%
5%吸水試料(試料A)	水分含量 5.53%
10%吸水試料(試料B)	水分含量 9.74%
15%吸水試料(試料C)	水分含量 15.29%

なお、微塵切り試料(滋賀県 RDF)の含水率をカールフィッシャー法で測定した場合の精度は、5回測定での平均値は 4.53%(二次粉砕試料での測定値は 4.49%)、相対標準偏差は 18.6%。

生物発酵による温度変化(実験途中までのデータ)を図 5 に示した。

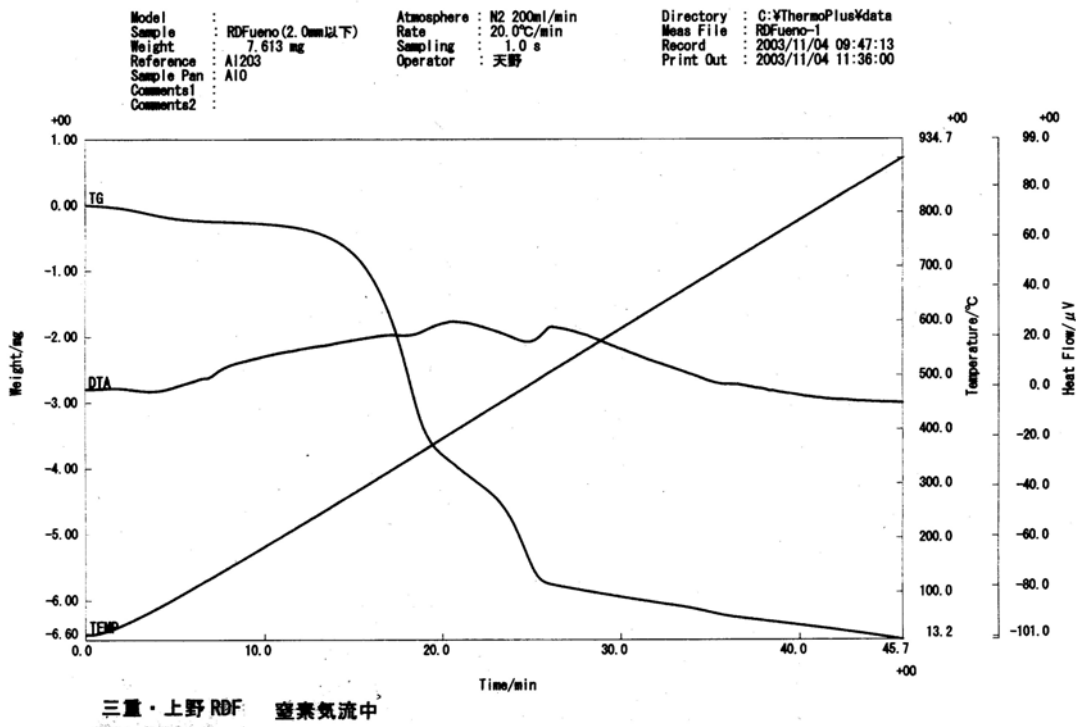


図2 熱分析 (三重上野 RDF, 窒素中)

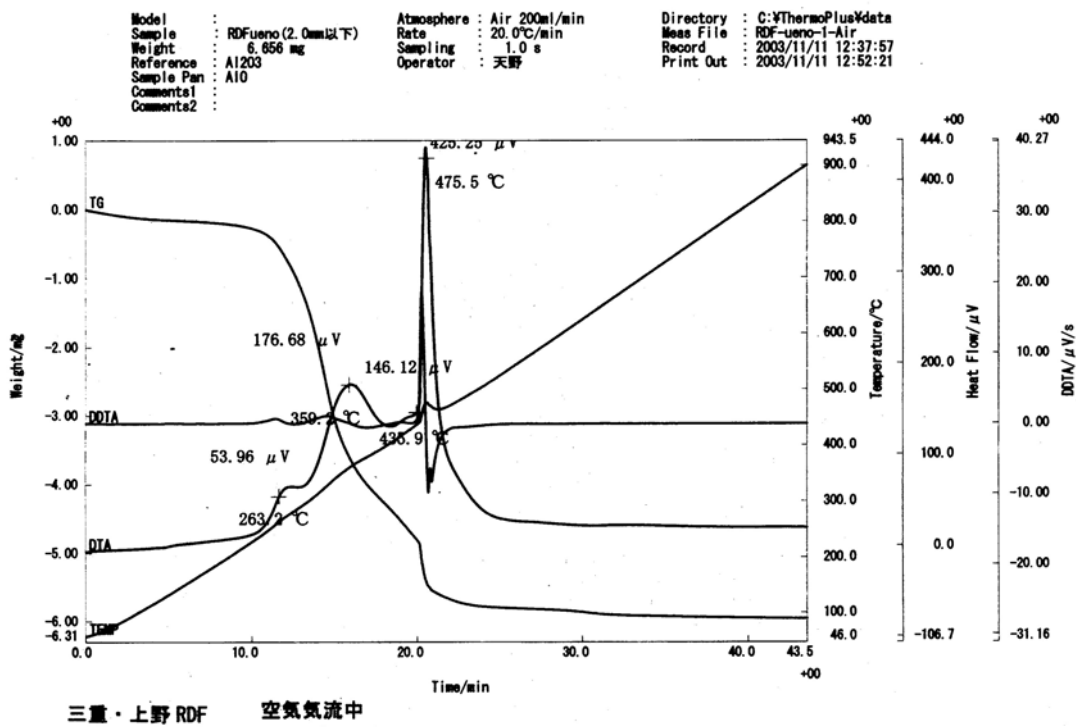


図3 熱分析 (三重上野 RDF, 空気中)