廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測(1)

化学技術部 環境安全チーム 清水芳忠

内田剛史 東京大学 環境安全研究センター新井 充

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.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. これまでに種々の廃棄物やごみ固形燃料(RDF)などに対し、複数の熱分析機器を利用して発熱要因の解析と蓄熱発火 危険性評価を行ってきた.発火に至る酸化反応が促進される温度領域までの低温領域では、金属と水の反応熱や含有 される劣化物の低温酸化発熱などに代表される初期発熱が温度上昇を担っており、この初期発熱が廃棄物の発熱・発 火危険性に大きな影響を及ぼしていることがこれらの検討によりわかった.しかし、熱分析で用いる試料は実規模に 比較するとごく少量(数 mg~数 g)であり、これらの検討結果と実規模スケールとの相関関係を明らかにすることも重 要である.そこで、シュレッダダスト(ASR)を例として、熱発火理論を元に廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モ デルを構築し、計算モデルによる予測結果と熱分析結果を比較することで、スケールの効果の確認や熱分析による危 険性評価の妥当性の検討を行った.一定の条件下で測定された物性値と発熱速度を用いたワイヤバスケットサイズの 計算予測結果が実験結果と概ね良好な一致を見せた.また、一次元非定常熱伝導方程式を用いた ARC サイズの簡易 計算結果は ARC 測定結果と試料内部の温度上昇履歴が良く合致した.

キーワード:シュレッダダスト,廃棄物火災,蓄熱,自然発火,熱発火理論

1 はじめに

種々の熱分析機器を用いた堆積廃棄物の蓄熱発火機構に 関する検討から,発火に至る蓄熱要因や初期発熱の危険性 に及ぼす影響など有益な情報が得られている.しかし、これら の熱分析による検討結果は、少量の試料(数mg~数g)を用い た測定から得られた結果であり、これらの小スケールでの成果 と、実規模スケールとの相関関係が十分に明らかであるとは言 い難い.これらの相関関係が明らかとなれば、少量試料を用 いた廃棄物の発熱・発火危険性評価の妥当性が確認できると ともに、実規模堆積物の蓄熱発火危険性の簡易評価手法の 構築に寄与できる、これまでにも、古くから自然発火性物質と して知られ発火事故例も多い石炭に関する検討を中心に、ス ケールアップやシミュレーション手法に関する研究が数多くな されてきた 1.2.3). また, 最近では, 計算プログラムを用いた RDF 貯蔵サイロの発熱シミュレーションに関する研究例 4や プラ系廃棄物の発火限界温度と堆積規模の予測 5など,廃棄 物に関する研究も盛んとなってきている.しかし,これらの研究 例は,発火に至る酸化分解反応熱をターゲットとしたものがほ とんどであり、水分の影響や初期発熱の効果などに関する検 討は行われていない. そこで本研究では, 熱発火理論 6,7)を元 に,廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し, 水分や劣化物の影響を検討した熱分析結果から得られた初 期発熱速度を用いることで初期発熱の蓄熱発火危険性への

影響を検討することを目的とする.本稿では,簡易計算モデル を構築し断熱熱量計(ARC)をはじめとする熱分析結果および ワイヤバスケット試験[®]の測定結果を利用して,計算モデルに よる予測結果の妥当性の確認を行った結果を報告する.

2 熱発火理論

2. 1 熱発火理論

自然発火は,発熱速度が放熱速度を上まわることで堆積物 内部の温度が継続的に上昇し,ついには発火するという考え に基づいており,これを熱発火理論という.自然発火が起こる かどうかは,試料内部の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には,蓄熱が進行し発 火に至る恐れがあると言える.したがって,系の温度上昇は, 発熱速度と放熱速度の差により求められるので,自然発火に おける蓄熱を式で表すと,次のようになる.

$$C_{p}\rho\frac{\partial T}{\partial t} = Q_{r} - Q_{c} \tag{1}$$

ここで, C_p は比熱, ρは密度, T は温度, tは時間, Qr は発熱 速度, Qc は放熱速度である. 熱発火理論の代表的なものに Semenov の理論と Frank-Kamenetskii の理論があり^{6,7)}, Semenov の理論では反応性物質内の温度分布は一定で, こ



図1 Semenov モデルにおける発熱・放熱速度の関係 の物質の反応速度の温度依存は Arrhenius 型, 放熱は Newton の冷却則に従うと仮定している.

また, Frank-Kamenetskii の理論では物質内の温度分布 を考慮して,物質表面の温度は環境温度に等しいと仮定して 放熱は Fourier の放熱理論に従うものとした理論である.何れ の場合にも,発熱速度 Qr は, Arrhenius の理論に従うと仮定 し,次式で与えられる.

$$Q_r = C^n (-\Delta H_r) Z \exp(-\frac{E}{RT})$$
⁽²⁾

ここで、Cは濃度、(- Δ Hr)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. 放熱速度 Qc は Newton 則に従うと仮定し、 Semenov の理論では次式で与えられる.

$$Q_c = US(T - T_a) \tag{3}$$

ここで, U は総括伝熱係数, S は物質表面積, T は物質温 度, Ta は環境温度である.

図1は、Semenov モデルにおける発熱速度と放熱速度の 関係を示したもので、発熱速度を示す発熱速度曲線に対して 三種類の放熱速度直線I、II、IIIが図示してある. 放熱速度 が直線Iの場合には、発熱速度曲線と直線Iとの交点まで温 度上昇するが、ここで発熱速度と放熱速度が同等となり、これ 以上の温度上昇はせず発火は起こらない. 放熱条件が変わり、 直線IIIのようになると、どの温度でも放熱速度が発熱速度を上 まわることはなく、温度上昇を続け、発火に至る. このように発 熱速度曲線と放熱速度直線が交点や接点を持つ場合には発 火せず、両者の共有点が無い場合には発火する. 発火限界 は、直線IIのように発熱速度曲線と接する場合である.

3 簡易計算モデルによる検討

3.1 試料

野積みされる例も多く全国各地で蓄熱によると考えられる火災が発生しているシュレッダダスト(ASR)を試料として用いた.

ASR の発熱・発火事故では雨天時や降雨後の発熱・発煙が 多く発生していることから、初期発熱の検討における水分の影 響の確認が重要となると考えられる.本研究では、実際に火災 事故が発生した現場から提供された ASR を試料として利用し た. 試料の成分分析などについては既に報告 ⁹済みのためこ こでは省略する.

3. 2 ワイヤバスケット試験における Semenov モデル

本研究では、発熱に関するパラメータを含む発熱速度式は 断熱下でのARC測定から求め、放熱に関するパラメータであ る熱伝達率や熱伝導率等はワイヤバスケット(非断熱)を利用し た測定から算出を行った.また試料の比熱容量についてはプ ラスチックの比熱容量測定方法(JIS K 7123)に基づいて熱流 束型熱量計(C80)を利用して測定を行った.なお、比熱容量 は温度依存性をもつが、対象が有機物である場合は広い温度 範囲における比熱容量測定を行うことが困難なため、35°C に おける比熱容量を代表値とした.これらの熱物性を利用してワ イヤバスケット試験を想定した計算による予測を行い、実測値 との比較から、計算に用いたパラメータの妥当性を確認した.

ワイヤバスケット試験結果の予測計算には、試料内の温度 分布を考慮しない Semenov モデルを用いた. ARC から得ら れた発熱速度が 0 次の Arrhenius 型に従うと仮定すると、 ARC の断熱測定下では温度と反応物濃度、発熱速度と反応 速度が等価であると仮定でき、Semenov モデルでは式(2)に おける発熱速度 Qr は以下のように書き換えることが出来る.

$$Q_r = C_p \cdot \rho \frac{dT}{dt} = C_p \cdot \rho \cdot A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$
(4)

Qr:発熱速度 [W/m³], C_p:比熱 [J/g·K]
 ρ:密度 [g/m³], A:頻度因子 [K/sec]
 ここでの Qr は単位体積当たりの発熱速度を表している.
 図 2 に示した ASR の ARC 測定結果をΦ補正 ¹⁰して得ら
 れた発熱速度曲線から,以下の近似直線が得られた.

$$\ln\frac{T}{t} = -\frac{9.67 \times 10^3}{T} + 23.1\tag{5}$$

また、式(4)より活性化エネルギーE は 80.3kJ/mol, 頻度因 子Aは 1.72×10^8 K/sec と求まった. ここで、ARC 容器内の密 度を $\rho_{arc}[g/m^3]$ 、ワイヤバスケット容器内の密度を $\rho_{wb}[g/m^3]$ と 置くと、式(4)より試料温度Tにおけるワイヤバスケット内の発熱 速度式は以下の通りである.

$$\frac{dQ}{dt} = 4.35 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{8.03 \times 10^4}{RT}\right) \times \frac{\rho_{wb}}{\rho_{arc}}$$
(6)

また, バスケットからの放熱速度がニュートンの冷却則に従うと仮定すると式(3)における放熱速度 Qc は以下のように書き 換えることが出来る.

$$Q_c = \frac{hS}{V} \left(T - T_a \right) \tag{7}$$

Qc:放熱速度 [W/m³], S:表面積 [m²] h:熱伝達率 [J/sec·m²·K]

V:体積 [m³], Ta:加熱温度 [K]

ここで熱伝達率hは0.053mmSUS 製メッシュ網のワイヤバ スケット(10cm cube, 1L)に詰めた試料をオーブン内に設置し, 試料内に任意に設置した熱電対により計測した試料の温度上 昇履歴を利用して次式により算出した.

$$q = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} = h \left(T_2 - T_a \right) \tag{8}$$

h:熱伝達率 [W/m²K], λ:熱伝導率 [W/mK]

L:バスケット壁面から中心までの距離 [m]

任意のオーブン温度 Ta における, 試料中心温度(T₁)と試料壁面温度(T₂)を式(8)に代入し, Ta における熱伝達率を求めた. なお測定中に安定した昇温が行われた 32~87℃の値の平均値(11.3 W/m²K)を熱伝達率 h の代表値とした.

また、この際に利用した熱伝導率は、温度コントロール可能 なオーブン内に設置したワイヤバスケットに試料を詰め、加熱 した際の試料表面および試料中心温度を測定し、温度勾配が バスケット壁面から中心までの x 軸のみに存在する一次元非 定常熱伝導を仮定した熱伝導方程式から算出した。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{9}$$

ここで, αは熱伝導率と熱容量の比であり,

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p \rho} \tag{10}$$

α:熱拡散率 [m²/s], λ:熱伝導率 [W/mK]
 C_p:比熱容量 [J/gK], ρ:密度 [g/m³]

熱伝導率の算出に必要な比熱容量 C_p の測定は、C80 によ り行った. 測定試料はあらかじめ凍結粉砕した ASR を用い、 試料量は約 1gとした. 比熱容量測定温度範囲は 30~40°C と し、標準物質には純水を用いた. なお、測定により求められた 熱伝導率 λ は 0.35W/mK. 比熱容量は 1.06J/gK であった.

以上により、試料温度 T におけるワイヤバスケット内の放熱 速度式(3)は以下のようになった.

$$\frac{dQ}{dt} = 15 \times \frac{6 \times 0.1^2}{0.1^3} \times \left(T - T_a\right) \tag{11}$$

3.3 熱分析による評価の妥当性

図3に式(6)および式(11)から求まる発熱速度 Qr および放 熱速度 Qcを試料温度 T[K]に関してプロットし, ワイヤバスケットの発熱と放熱のバランスを示した.また, 図4 には実測した ASR のワイヤバスケット試験結果を示した. 図3では,加熱温 度Taが150および,160°Cのときには試料温度が数°C上昇 すると放熱速度が発熱速度を上回り,試料温度はそれ以上上 昇しないことを示している.また,170°Cおよび180°Cのときに は試料温度曲線が放熱直線と交わらないために,試料の放熱 速度は発熱速度を上回ることなく発火まで試料の温度上昇が 継続することを示している.



図2ARC によるシュレッダダストの発熱速度測定



図3ASRの発熱速度と放熱速度の関係(計算値)



図4ASRのワイヤバスケット試験結果(実測値)

これらの結果と図4の実際の測定結果と比較すると、測定値 では150°Cの時が約5°Cの温度上昇、160°Cの時は30°C、 170°Cの時が43°Cであり、ARC測定結果から求めた温度上 昇幅と多少の差異が認められるが、発火限界温度などは十分 に予測可能であることがわかった。

3. 4 発熱発火危険要因と計算による予測

Semenov モデルによる計算結果と実験結果が概ね良好な 一致を示したことから,計算に用いたパラメータが妥当な値で あると判断し,これらのパラメータを利用してスケールアップの 検討を想定した伝熱計算を行った.試料から外部への放熱が 無い断熱系において計算を行い,ARC の測定結果と比較す ることで,廃棄物の発熱・発火危険性の特徴である初期発熱 要因による効果を確認した.

計算モデルの外壁との境界は断熱条件とし、内部の伝熱は、 試料容器の中心から一次元 x 軸方向の非定常熱伝導の式を 利用して差分化^{11,12}したものを用いた.式(9)において、内部 試料の発熱を考慮に入れると基礎式は次式のようになり、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{C_p \rho}$$
(12)

ここでαは式(10)に示した熱拡散率である.

整数 P, n により, モデル中の任意の時間を $t=P\Delta t$, 位置を $x=n\Delta x$ で区切り, T_n Pを数値解における温度(節点値)として差分化すると以下のようになる.

$$T_{n}^{P+1} = \Theta_{x} (T_{n+1}^{P} + T_{n-1}^{P}) + (1-2)\Theta_{x} T_{n}^{P} + \Theta_{q} Q$$

$$\left(\Theta_{x} = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^{2}}, \Theta_{q} = \frac{\Delta t}{C_{p} \rho}\right)$$
(13)

また, 材料の中心(n=0)及び外壁面(n=z)では境界条件を 断熱として, 以下の式を得た.

線形放熱境界条件:
$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

 $T_n^{P+1} = 2\Theta_x T_{n+1}^P + (1-2)\Theta_x T_n^P + \Theta_q Q$ (14)

ここで、数値解が発散しないための条件はΘ_x<0.5 である. なお、ワイヤバスケット試験の計算を想定し、容器外壁面から の線形熱伝達による放熱を考慮すると境界条件は以下のよう になる. Ta はバスケットを加熱するオーブンの温度である.

線形放熱境界条件:
$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) = h(T_a - T)$$
 (15)

$$T_n^{P+1} = 2\Theta_x T_{n+1}^P + (1-2)\Theta_x T_n^P + 2B\Theta_x (T_a - T_n^P) + \Theta_q Q$$
$$B = \Delta x \frac{h}{\lambda}$$

式(14)において,境界条件を断熱条件とし,ARC 容器サイ

ズを想定した計算と, ARC 測定結果との比較検討を行った. ARC 容器は外形約 2.5cm であることから, 計算範囲は容器の 中心を x=0m から外壁に相当する x=0.0125m までとした.

∆xは0.0005m, n=0~25とし, n=0および n=25 では式 (14)を, n=1~24では式(13)を用いた.式(13)および式(14)中 のQは図2より求めた次式を利用した.

$$\frac{dQ}{dt} = 4.35 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{8.03 \times 10^4}{RT}\right)$$
(16)

また,時間刻み Δ tは0.06secをとり,その時の Θ xは0.332 である.計算に使用した各パラメータは表1にまとめた.

温度上昇の計算結果およびΦ補正後の ARC 測定結果を 図5に示した.両者の曲線を比較すると,発熱による温度上昇 が顕著となる 120°C 付近から徐々に温度上昇速度に差異が 生じ始め,温度が急激に立ち上がる170°C 付近で,約 30min の誤差が生じる結果となった.しかし,時間軸方向に 30min 水平移動させて両曲線を重ね合わせるとその温度上昇曲線 はほぼ合致した.したがって,今回の計算モデルにより,試料 容器内部の温度上昇の傾向が良く再現できており,時間軸方 向の誤差は,発熱速度が小さく温度上昇が少ない範囲におけ る発熱速度近似の差違から生じたものと考えられる.

	表1 計算に用いたパラメーター	覽
試料	シュレッダダスト	-
C_p	比熱 [W/m ³]	1.06
ρ	密度 [kg/m ³]	238
λ	熱伝導率 [W/mK]	0.35
h	熱伝達率 [W/m ² K]	11.3
α	熱拡散率 [m²/s]	1.38×10^{-6}
Δt	単位時間 [sec]	0.06
$\Delta \mathbf{x}$	単位長さ [m]	0.0005
L	代表長さ [m]	0.0125
Θ_{x}	-	0.352
Е	活性化エネルギー [kJ/mol]	80.3
А	頻度因子 [K/sec]	1.72×10^{8}



図5計算による温度上昇曲線とARC 測定結果

4 まとめ

廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、熱 分析結果の妥当性の確認を行った.一定条件下で測定した物 性値とARC測定結果から得られる発熱速度を用いて、試料内 温度が均一であると仮定した Semenov 理論に基づいた計算 による予測を行い、ワイヤバスケット試験結果と比較を行ったと ころ、温度上昇幅等に多少の差異が見られたが概ね実験結果 の傾向を計算により把握できることがわかった.これにより、計 算に用いた各物性値が妥当であることを確認した.

次に、一次元非定常熱伝導方程式を用いて ARC サイズの 簡易計算モデルを構築し測定結果との比較を行ったところ、 発熱反応全体の活性化エネルギーが一定であると仮定できる ような反応では、Φ補正を行った ARC 測定結果と計算による 試料内部の温度上昇履歴が良く合致し、簡易計算モデルの 妥当性が確認できた.

今後は、水分を添加したシュレッダダストの発熱反応のよう に、発熱反応全体の活性化エネルギーが一定であると仮定が 難しい場合における簡易モデルによる計算と妥当性の確認を 行い、水分や劣化物の影響を検討した熱分析結果から得られ た初期発熱速度を用いることで初期発熱の蓄熱発火危険性 への影響を検討する.

文献

- C. R. Nelson, sd., Chemistry of Coal Weathering, Amsterdam, Elsevier Science, (1989)
- C. Lohrer, U. Krause, J. Steinbach, Process Safety and Environmental Protection , 83(2) , pp.145-150(2005)
- H. Takahashi, E. Obata, T. Takeuchi, T. Tanaka, KONA, 7, pp.89-96(1989)
- 4) 赤坂康文, 椎屋光昭, 藤田昌雄, 安全工学, 47(3), pp.158-166(2008)
- 5) 佐藤丈知, 竹内大樹, 須川修身, 上矢恭子, 第 40 回安全 工学研究発表会講演論文集, pp.219-222(2007)
- 6) 疋田強, 秋田一雄, 改訂燃焼概論, コロナ社(1982)
- 7) 安全工学協会編,安全工学講座1火災,海文堂(1983)
- 8) GHS 関係省庁連絡会議, 改訂初版化学品の分類及び表示に関する世界調和システム(GHS), 化学工業日報社 (2006)
- Y. Shimizu, M. Wakakura, M. Arai, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 22, pp.86-90 (2009)
- 10) 菊池武史, 安全工学, Vol.40, No.2, pp.100-107(2001)
- 11) 平田哲夫,田中誠,石川正昭,羽田善昭,例題でわかる 電熱工学,森北出版(2006)
- 化学工学編,伊藤章,上江洲一也,Excel で気軽に化学 工学,丸善(2006)

Study on Heat Accumulation and Risk Evaluation of Waste Piles (1)

Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI

The heat accumulation often occurs in the piles of waste and recycled products in storage such as Refuse Derived Fuel (RDF) and Automobile Shredder Residue (ASR), and causes serious fire accidents. In order to prevent these kinds of the fire accidents, it is important that the investigation of heat generation and accumulation mechanism of stored waste and that the risk evaluation of self-ignition on waste piles. The heat generation and accumulation causes of some waste materials were investigated by calorimetric studies. And it is cleared that the primary temperature rising by some reactions such as fermentation or reaction heat with water is most important factor for the waste piles often make self-ignition. However these calorimetric results were obtained from small sample scale, numerical approach will be necessary to apply these results to actual waste piles. In this study, experimental results from thermal analysis were evaluated with calculation model. The self-ignition behavior that calculated by applying the Semenov model of thermal ignition theory shows good conformity to measured results of wire basket heating tests. And it suggest that the one-dimension unsteady heat conduction analysis with the heat generation rate obtained from adiabatic measurement by ARC is good method for the risk evaluation of self-ignition on waste piles.