

豊島産業廃棄物溶融処理過程での小爆発原因に関する基礎的実験 Fundamental Experiments for the Cause of Mini Scale Explosion in the Melting Treatment Process of Teshima Industrial Waste

岩崎幹男 藤田久雄 安藤友継 *西原幸一
Mikio IWASAKI Hisao FUJITA Tomotsugu ANDOU Kouichi NISHIHARA

I はじめに

2004年1月に豊島産業廃棄物を溶融処理する直島中間処理施設で小爆発が発生し、その原因として、水素を主体とする可燃性ガスの発生が指摘され、豊島作業現場の掘削から直島中間処理施設の溶融処理するまでの各工程における周辺雰囲気温度、試料中の含水率、溶融助剤(生石灰)による水素ガス発生についての模擬実験を実施した。この結果については、2004年11月、高松市で開催された第15回廃棄物学会において発表^{1),2)}した。

今回は、これまで廃棄物から発生する水素ガス発生周辺の雰囲気温度を室温から200℃に設定していたが、さらに温度との関係を調査するため300℃の追加実験を行ったので報告する。

主体：土壌主体)の割合で混合し、水分含有量を20%に調整した。

(2) 実験用試料

- ①「添加剤無し」：溶融助剤を添加なし。
- ②「生石灰有り」：生石灰を2.6%及び炭酸カルシウムを7.7%(CaOとして4.3%)に調整。
- ③「生石灰無し」：炭酸カルシウムを12.3%(CaOとして6.9%)に調整。

(3) 実験方法

加熱装置の加熱能力のため80~200℃と300の設定条件及び装置を示す。

①80~200℃

- ・分析試料を50g分取し、図1の装置で、実験を行った。
- ・通気窒素ガス量 100ml/分
- ・設定温度 80℃, 100℃, 150℃, 200℃
- ・試料の含水率

調整しないで乾燥ガス通気(約20%)

調整しないで加湿ガス通気(約20%)

乾燥した後乾燥ガス通気(約7%)

②300℃

- ・分析試料を10g分取し、図2の装置で、実験を行った。
- ・通気窒素ガス量 100ml/分
- ・設定温度 300℃

II 方法

1 試料の組成

実験に用いたシュレッダーダスト主体の廃棄物(以下SD主体という。)の組成を表1に示す。組成割合は、プラスチック類が約50%,その他が35%と大部分を占め、繊維類,ゴム・皮革類,被覆電線類が数%混在している。

2 試料の調整及び操作

(1)分析試料の調整

豊島廃棄物処理現場の「SD主体」及び土壌主体廃棄物(以下「土壌主体」と言う。)を7:3(SD

表1 試料の組成

No	SDの種類	組成(%重量比)	No	SDの種類	組成(%重量比)
①	紙類	0.22	⑦	ガラス類	0
②	ちゅう芥類	0	⑧	金属類	1.1
③	繊維類	7.3	⑨	陶器・石類	1.7
④	木・竹・ワラ類	0.53	⑩	被覆電線	2.7
⑤	プラスチック類	46	⑪	その他(孔眼寸法約5mmメッシュのふるいを通したもの)	35
⑥	ゴム・皮革類	5.2			

注)約11KgのSDを種類別に分類し、110℃で乾燥後、秤量し重量比率を求めた。

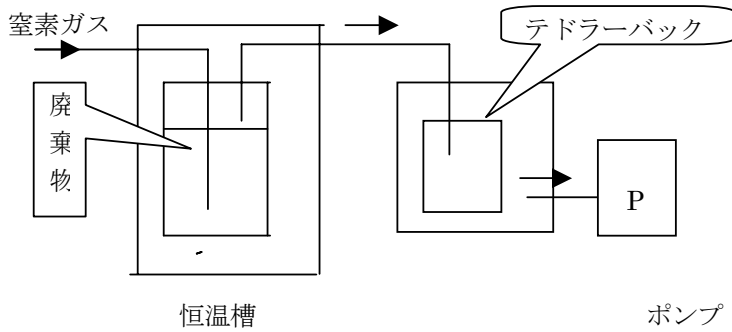


図1 80~200°Cの水素発生装置

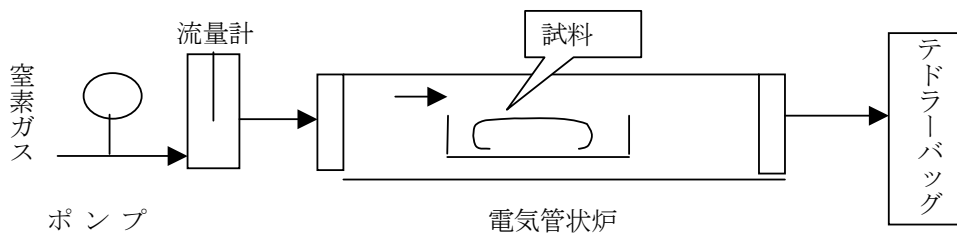


図2 300°Cの水素発生装置

- ・試料の含水率 20%(乾燥ガスを通気)
- ・実験操作

試料 10g を図 2 の電气管状炉中央部に入れ、窒素(99.99%)キャリアガスで空気と置換した後、キャリアガスを 100ml/分で送流しながら炉内温度を 10 分間で 300°C に昇温し、これを保持する。30 分間連続してガスをテドラーバッグに捕集し、GC 分析する。1 試料につき 0~1, 1~2, 2~3 時間と 3 回発生ガスを採取し、分析した。

III 結果及び考察

1 300°Cにおけるガス発生量と溶融助剤による影響
表 2 に各種発生ガス量, 図 3 にその経時変化を示す。

各成分別の発生量は、二酸化炭素>水素≒一酸化炭素>メタンの順であった。

水素については初期の 1 時間が最も高く、その後、約 1/2 の割合で減少している。3 時間経過しても水素ガスは発生している。また、溶融助剤による影響は見られなかった。

メタンの発生量は他のガスと比較すると最も低く、1 時間以降の発生はほとんど見られなかった。また、溶融助剤による影響は見られなかった。

一酸化炭素については、初期の 1 時間は水素とほぼ同様の発生量であるが、1 時間以降は約 1/5~1/10 に減少している。

溶融助剤による影響は、「生石灰無し」の試料においてやや多く発生していた。二酸化炭素については、発生量が最も多く、1 時間以降は約 1/10 程度に減少しているが、3 時間経っても比較的によく発生している。溶融助剤による影響は、「生石灰無し」の試料においてやや多く発生していた。

表 2 300°Cにおけるガス発生量 (単位 ml/kg)

ガス成分	時間(hr)	0-1	1-2	2-3
水素	添加剤無し	280	120	75
	生石灰有り	300	110	65
	生石灰無し	240	120	70
メタン	添加剤無し	35	<5	<5
	生石灰有り	34	11	6
	生石灰無し	36	7	<5
一酸化炭素	添加剤無し	250	34	10
	生石灰有り	270	41	23
	生石灰無し	360	34	17
二酸化炭素	添加剤無し	5700	450	300
	生石灰有り	4600	460	260
	生石灰無し	8500	570	290

注) 生石灰有り : CaO2.6%, CaCO₃ 7.7%を添加した後混合

生石灰無し : CaCO₃ 12.3%を添加した後混合

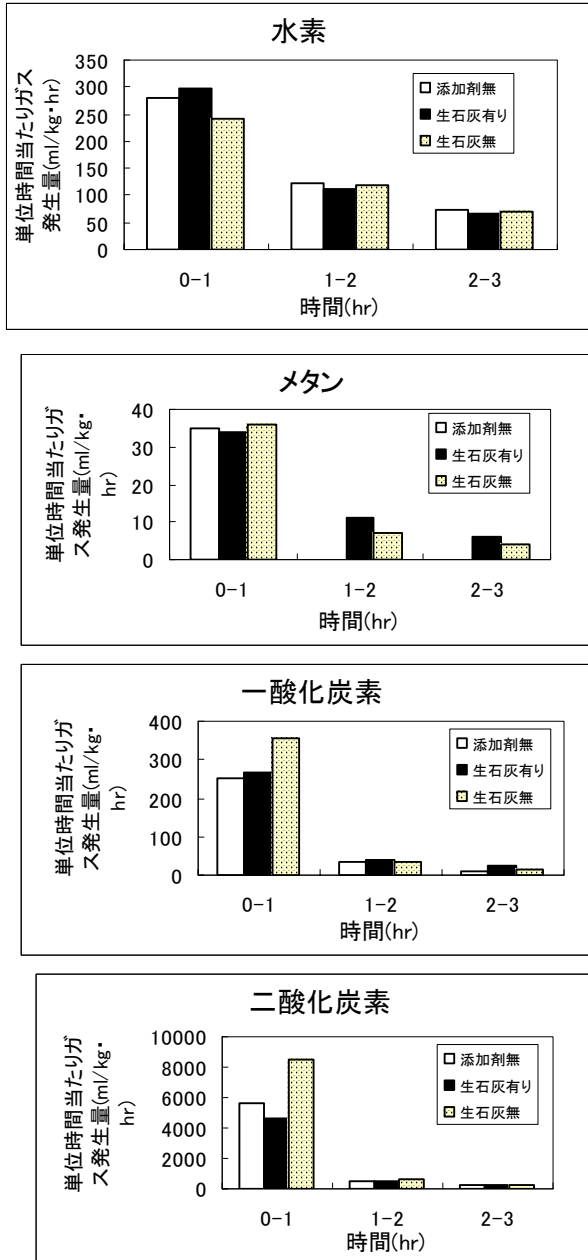


図3 300°Cにおける各成分のガス発生量の経時変化

2 周辺雰囲気温度 80°Cから 300°Cの水素, メタン, 一酸化炭素の発生量の推移測定結果を図 4, 5, 6 及び表 3 に示す。

溶融助剤を添加していない試料の水素ガスの周辺雰囲気温度 300°Cの発生量 (図 4) は, 0~1 時間が 300ml/Kg・hr あり, 200°Cと比較して約 20 倍に発生している。1~2 時間の発生量は 110ml/Kg・hr であり, 最初の 1 時間と比較して 1/3 に減少している。溶融助剤を添加した試料も, 0~1 時間の発生量が 280ml/Kg・hr, 1~2 時間の発生量は 120ml/Kg・hr であった。試料採取

時間差による発生量の違いは, 最初の 1 時間と比較して約 1/2 に減少している。

メタンガスについては, 0~1 時間が 34ml/Kg・hr あり, 200°Cと比較して約 10 数倍発生している。1~2 時間の発生量は 11ml/Kg・hr であり, 最初の 1 時間と比較して 1/3 に減少している。溶融助剤を添加していない試料は, 200°Cでは発生していないが 300°Cでは, 発生しており 0~1 時間の発生量が 36ml/Kg・hr, 1~2 時間の発生量は 7ml/Kg・hr であった。試料採取時間差による発生量の違いは, 最初の 1 時間と比較して約 1/5 と減少している (図 5)。

一酸化炭素については, 図 6 に示すように燃焼由来によるものであり添加無しの試料では 200°Cで 0.6ml/Kg・hr とほとんど発生していなかったが 300°Cでは 270ml/Kg・hr と急激に発生をしている。

また, 「添加有り」では 360ml/Kg・hr と「添加無し」より高い値を示している。このことは, 熱分解反応の寄与が大きくなっているものと考えられる。また, 加熱後 1 時間と 1 時間から 2 時間で発生量を比較すると, 後者が約 1/5~1/10 と大きく減少している。

溶融助剤である生石灰の有無による影響については, 水素は「生石灰有り」が約 20%多く発生し, 一酸化炭素は「生石灰有り」が約 20%少ない値を示した。メタンは, ほとんど変動は見られなかった。

このことから, 溶融助剤による影響はないものと考えられる。

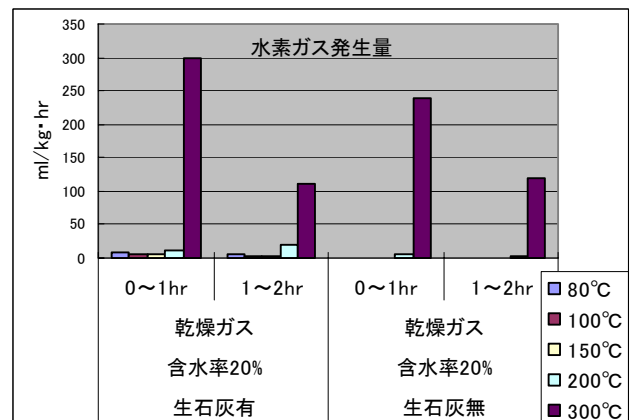


図4 水素ガス発生量

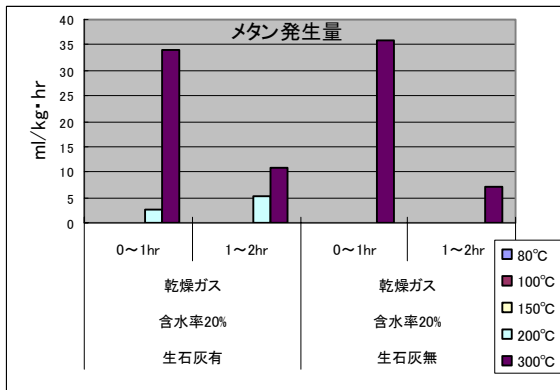


図5 メタン発生量

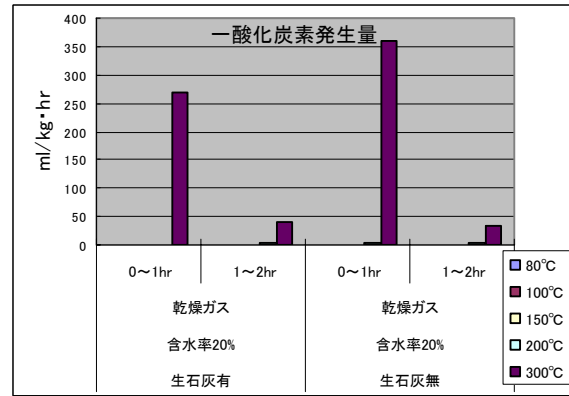


図6 一酸化炭素発生量

表3 条件別の可燃性ガス発生量

(単位 ml/kg・hr)

試料含水率	生石灰有り						生石灰無し						
	調整せず		調整せず		乾燥		調整せず		調整せず		乾燥		
	乾燥ガス		加湿ガス		乾燥ガス		乾燥ガス		加湿ガス		乾燥ガス		
	0 ~1	1 ~2	0 ~1	1 ~2	0 ~1	1 ~2	0 ~1	1 ~2	0 ~1	1 ~2	0 ~1	1 ~2	
温度													
水素	80°C	9.7	6.1	11	11	—	—	—	—	—	—	—	—
	100°C	6.2	3.2	17	9.4	3.6	<1	<1	<1	<1	<1	—	—
	150°C	6.3	3.1	22	3.6	4.7	3.1	1.3	<1	5.9	1.4	2.0	<1
	200°C	12	20	14	11	50	24	5.7	2.9	9.4	3.5	6.1	4.1
	300°C	300	110	—	—	—	—	280	120	—	—	—	—
メタン	80°C	<1	<1	<1	<1	—	—	—	—	—	—	—	—
	100°C	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	—	—
	150°C	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	200°C	2.6	5.1	<1	4.3	2.3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	300°C	34	11	—	—	—	—	36	7	—	—	—	—
一酸化炭素	80°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	100°C	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—
	150°C	<0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2
	200°C	0.6	4.5	0.4	3.4	3.6	13	1.8	4.9	0.7	3.0	3.3	3.2
	300°C	270	41	—	—	—	—	360	34	—	—	—	—

IV まとめ

1 周辺雰囲気温度が 300℃になると、最初の 1 時間において、水素及びメタンは約 20 倍に、一酸化炭素は 100 倍以上に急激な発生をしており、熱分解反応の寄与が大きくなるものと考えられる。

また、加熱後 1 時間と 1 時間から 2 時間の発生量を比較すると、後者が水素及びメタンは約 1/2 ～1/3 に減少し、一酸化炭素は約 1/10 と大きく減少している。

2 生石灰、炭酸カルシウムの溶融助剤による影響は、水素、メタンには認められなかった。また、一酸化炭素及び二酸化炭素には、「生石灰無し」の試料において多少見られたが、「生石灰有り」では認められなかった。

3 加熱ガスの発生時間は、初期から 1 時間が最も多いことが認められた。水素は他のガスと比較すると時間に伴う減少率が小さく 3 時間経過しても約 25%の発生が認められた。他のガスについては、2 時間経過すると約 10%以下となり急速に減少した。

また、各成分の発生量は、二酸化炭素>水素、一酸化炭素>メタンの順であった。

文献

- 1) 西原幸一, 藤田淳二, 岡市友利: 豊島産業廃棄物等からの水素発生, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ, 1513-1515, (2004)
- 2) 藤田久雄, 藤田淳二, 岡市友利: 豊島産業廃棄物の掘削・混合作業中の発火にかかる原因究明, 第 15 回廃棄物学会研究発表会後援論文集Ⅱ, 1510-1512, (2004)