

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310109
 研究課題名 (和文) 燃焼・熱分解の前駆的段階で発生する「におい」の定量的測定に基づく
 火災検知
 研究課題名 (英文) Evaluation on Odor Intensity and Quality from Plastics Waste in
 pre-combustion condition
 研究代表者
 須川 修身 (SUGAWA OSAMI)
 諏訪東京理科大学・システム工学部・教授
 研究者番号：60162856

研究成果の概要 (和文)：プラスチック系廃棄堆積物は、自然発火を生じる可能性があるが、自然発火は、外形的には堆積物内部での微少な燻焼燃焼が発生していることに気づきにくい。プラスチック系廃棄物により模擬的に自然発火を生じさせ、それが進行して行く過程で時間ごとの温度変化とにおいガスの強度及び質を測定した。プラスチック系廃棄物は多種多様のプラスチック混合物であり、これを一つの試料とした加熱炉実験及び個々のプラスチックから発生するにおいをそれぞれ測定した。その結果、廃棄物を一つの試料とした場合、堆積物中心部で蓄熱発火する課程で、におい強度が強くなり、においの質は、アルデヒド/アンモニアの類似度が大きくなることが分かった。さらに、個別のプラスチック廃棄物を TG-DTA にて燃焼・熱分解させた場合も、においの傾向は、混合物を一つの試料とした実験と同様であった。

研究成果の概要 (英文)：Accumulated plastic waste can generate spontaneous combustion. During spontaneous combustion proceeds in a large scale, it is externally difficult to notice the minor signs indicating the start of combustion inside the accumulated plastic waste. Spontaneous combustion was simulated in a furnace using plastic waste, and the temperature change and the intensity and quality of odorous gas were measured during the spontaneous combustion process. Plastic waste composed of a mixture of a variety of single plastic film was subjected to hot temperature environment as a model plastic waste. Both the odor generated from this model plastic waste and the odor generated from each single plastic were measured. As a result, it was found that, in the case of the waste as a single specimen, the odor intensity is increased and, in the aspect of odor quality, the ratio of the similarity index aldehyde/ammonia increased in the ignition process due to heat accumulation. In addition, when the waste of each individual plastic was burnt using TG-DTA under air and Nitrogen condition, the odor also showed a similar tendency to that obtained in the experiment for the mixture as a single specimen.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総 計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：社会・安全システム科学、社会システム工学・安全システム

キーワード：プラスチック系廃棄物、におい、自然発火、におい識別装置、加熱実験、TG-DTA 測定、火災感知、においの質

1. 研究開始当初の背景

本研究は、以下の 2 領域に分けて明らかにし、両者を組み合わせて本研究を達成することを目的とした。

- (1) プラスチック系廃棄物の自然発火が生じる前駆的状态を熱発火理論に基づいて作成し、測定対象となる「におい」を作成する手法を構築する。
- (2) 自然発火の前駆的段階で発生する「におい」の定量的な測定手法を確立する。

2. 研究の目的

本研究は、以下の 2 つの目的として行った。

- (1) プラスチック系廃棄物の熱的性質から自然発火に至るカニズムの解明、及び発火に至るまでの時間を推定する方法を確立し、廃棄物の周囲温度、さらには堆積高さを考慮した、廃棄物を取り扱うための判断指標を構築する。
- (2) 有機物が酸化熱分解反応する際に焦げ臭が発生する、つまり酸化熱分解反応前後ではにおいが変化することは、一般的に良く知られている。様々な種類の廃棄物を一つの系として模擬的に自然発火を発生させ、堆積物周囲のガスを採取し測定した。また、個々の廃棄物から熱分解や燃焼時に発生するにおいの変化を測定し、においによる火災感知の可能性について検討する。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

プラスチック片の廃棄物である試料は、幅 2cm 程度～長さ 4cm 程度に裁断された食品包材や農業用フィルム、さらには日用品に使用される硬質プラスチック系廃棄物の混合物であった。

(2) 自然発火の検討

プラスチック系廃棄物が自然発火するか否かを検討するため、Frank-Kamenetskii の熱発火理論（以下、F-K 理論）を用いた。また、着火時間は、Boddington モデルから算出し、加熱炉実験の結果と比較した。

① 活性化エネルギー

試料を 40 種類(砂や分類不能な物質 2 種類を除く)に分類し、TG-DTA(株式会社リガク TG8120)で各廃棄物の熱分析を行った。分類された各廃棄物の熱分析結果と混合物中の重量割合を用いて式(1)から、計算的に混合状態の廃棄物の TG 曲線を算出し、実験値と比較した。

$$W_{mix}(T) = \sum_{j=1}^L g_j \cdot W_j(T) \quad (j=1 \dots L) \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 $W_{mix}(T)$ [mg] はある反応温度 T での混合物の試料重量、 g_j [-] は混合物における試料 j の重量割合、 $W_j(T)$ [mg] はある反応温度 T での試料 j の重量、 L は試料数を表す。

TG-DTA の測定条件として試料を 5mg、昇温速度を 2、5、7、10°C/min、実験終了温度を 550°C、測定雰囲気 G3 Air (100mL/min) とした。Coats & Redfern 法により、活性化エネルギーを求めた。

② 加熱炉実験

試料は、ステンレス製 25cm～30cm 角の籠に密度約 160kg/m³ となるように入れた。堆積物の内部温度状況を確認するため、試料中央に縦 2～2.5cm 間隔及び加熱炉内部にも K 型熱電対を取り付け、温度を 1 分ごとに測定した。プラスチック系廃棄物の物性値及び廃棄物形状より、加熱炉内温度は、酸化発熱による自然発火が起こる 116～130°C、自然発火が発生しない 80～112°C に設定した。測定の再現性を確認するために 130°C の測定を 3 回、80°C、90°C、100°C、112°C、116°C、120°C の測定をそれぞれ 1 回ずつ測定した。測定時間は、116°C～130°C は発火に至るまで、80～100°C は測定開始から 24 時間、112°C は 105 時間(4 日以上)とした。なお、堆積物中心部温度が 220°C を超えると、堆積物が大きく燃焼することが考えられるため、加熱炉内を窒素ガスで充満し窒息消火した。

(2) においの測定方法

① 加熱炉実験時のにおいガス採取法

加熱炉内中央にガス採取のためのシリコーンチューブを設置し、1000ml 白硬注射筒を用いて採取した。加熱炉内のガスのみを測定に使用するため、シリコーンチューブから採取された最初の 1L のガスは廃棄した後、採取した 1L のガスは、3L のポリエステル製においバックに保存した。人が感じる臭気強度に応じて、5～50 倍に窒素ガス (G1) で希釈した (図 1)。ガス採取時間間隔は、試験開始直後は 30 分間隔、内部蓄熱開始から発火までは 15～30 分間隔とした。測定開始直後の 0 時間は、加熱前のプラスチック系廃棄物が保存されているフレコンバック内のガスを採取し測定した。廃棄物が単に堆積し保存されている状態 (加熱前) のにおい強度を基準として、加熱中のにおい強度の比較を行っ

た。

② TG-DTA 実験時のにおいガス採取法

昇温速度 2°C/min で活性化エネルギーの算出に使用した TG-DTA 測定の排気口においバックを取り付け、熱分析時に発生するガスを採取した。TG-DTA に取り付けたいにおいバックは、15 分毎に交換し 1.5L のガスを採取した。測定開始 0 分は、熱分解前の試料から放出されるにおいを採取するために、試料をセットした状態で雰囲気ガスを流し、ガス採取した。0 分～15 分間に採取したガスを 15 分とした。採取したガスは、においの強度に応じて 5～20 倍に希釈し、におい識別装置にて測定した (図 1)。

③ においガス測定方法

加熱炉及び TG-DTA より採取したガスは、臭いの強度に応じて、窒素ガスで 5～50 倍希釈し、におい識別装置 (島津製作所製 FF-2A) で測定した。加熱実験の 0 時間目は、サンプルを入れる前の加熱炉内から採取したガス、TG-DTA の 0 時間目は、サンプルをセットし加熱前の状態で採取したガスとした。

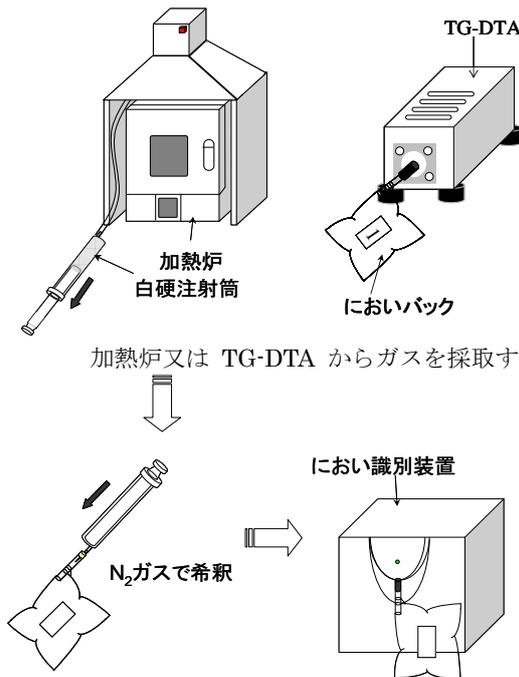


図 1 加熱実験及び TG-DTA を用いたにおい測定方法

4. 研究成果

(1) 自然発火に関する検討

① F-K 理論の適用

理論的な混合結果と実際に物理的に混合した TG 測定結果を比較すると、反応初期段階で良い一致を見せた。E の理論的な計算結果は 91kJ/mol, 実験的な結果は 87.5kJ/mol ~ 90.6kJ/mol となり、良い一致が得られた。そ

の為、熱分析困難な混合物質は個々の物質ごとに TG-DTA 測定して、理論的に E を求めても問題は少ない。

プラスチック系廃棄物は加熱開始後、水分蒸発 (約 2.2wt.%) が生じ、この間緩やかな温度上昇を示した。その後、雰囲気温度が超臨界状態の場合、酸化反応による内部温度上昇が生じ、蓄熱から発火に至った。プラスチック系廃棄物の代表長さと臨界温度の関係を表 1 に示す。

表 1. 堆積物の代表長さと臨界温度の関係

代表長さ [m]	臨界温度 [°C]			
	0.20	0.25	0.30	0.40
廃棄物 A	115 ~ 125	105 ~ 115	100 ~ 110	-
廃棄物 B	120 ~	115 ~ 118	112 ~ 116	105

Method for calculate E and A		Frank Kamenetskii	Coats & Redfern
Activation energy [kJ/mol]	E	79.12 - 88.57	91.13 ...① 87.53 - 90.63 ...②
Universal gas constant [J/mol K]	R	8.31	
Heat of reaction [kJ/mol]	Q	450	
Frequency factor [s ⁻¹]	A	9.6×10 ⁴ (@ 79.1kJ/mol) 2.2×10 ⁶ (@ 88.57kJ/mol)	2.9×10 ⁶ ...① (@ 91.1kJ/mol) 1.53×10 ⁶ ...② (@ 87.53kJ/mol) 3.13×10 ⁶ ...③ (@ 90.63kJ/mol)
Density [kg/m ³]	ρ	160	
Thermal conductivity [W/m K]	λ	0.066 (@ 100 °C)	
Specific heat [J/kg K]	C	924.24 - 1308.21	

表 2 は機器分析および実験から求めたプラスチック系廃棄物の熱物性値である。F-K 理論に基づき、式 1 で表現され、F-K 因子 δ が形状に依存する臨界因子 δ_c を超える場合に相当し、自然発火に至る事を意味する。ここで、T_R は雰囲気温度 [°C], r は代表長さ [m], A は頻度因子 [s⁻¹], R は気体定数, ρ は密度 [kg/m³], λ は熱伝導率 [W/mK] を現す。

$$\delta = \frac{E}{R} \frac{\rho Q}{\lambda T_R^2} A \exp\left(-\frac{E}{RT_R}\right) \quad (1)$$

式 1 は式 2 に置き換え、T_c には表 1 の恒温槽試験結果から得た臨界温度を用いた。

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{r^2 \rho} = P - \left(\frac{E}{RT_c}\right) \quad (2)$$

ここで、P は ln{(E/R)·(QA/λ)}, 1/T_c を横軸、ln{(δ_cT_c²)/(r²ρ)} を縦軸でプロットした傾きから E、切片から QA を求めた。恒温槽試験結果から求めた E は 79.12 ~ 88.57 kJ/mol の範囲であり、λ と C は空隙による断熱性を考慮するため、種々のプラスチック材が混在し、空隙を持つ状態で測定した。

各熱物性値から F-K モデルに基づいて、プラスチック系廃棄物の着火に至る代表長さや雰囲気温度の関係を図 2 に示す。実験結果との比較したところ、良い一致を示した。しかし、各測定方法 (TG, 恒温槽試験) により E が若干異なるため、代表長さの増加に伴い、臨界温度に差が見られた。従って、プラスチック系廃棄物の自然発火の可能性を検討するためには、複数の解析方法から評価する必要がある。

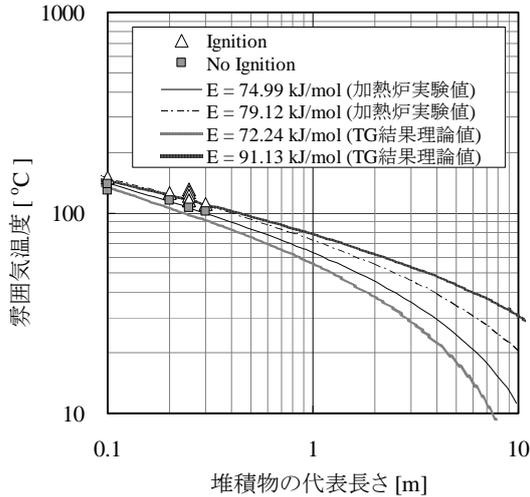


図 2 堆積物の代表長さや臨界温度

② 着火時間の推定

自然発火に至るまでの時間の推定は、式 (3) の Boddington モデルから算出した。

$$t_i = M t_{ad} \left(\frac{\delta}{\delta_c} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$t_{ad} = \frac{RT_c^2}{E} \cdot \frac{C}{QA} \exp \left(\frac{E}{RT_c} \right) \quad (4)$$

ここで、 t_i [hour] は着火時間、 M [-] は形状定数⁽²⁾、 t_{ad} [s] は断熱時の着火時間、 C [J/kg・K] は比熱を示す。形状定数 M には堆積減少を考慮し 534 を代入した。断熱状態の着火時間 t_{ad} には、式 (4) より算出した値を用いた。

$l = 0.25\text{m}$, $T_R = 115^\circ\text{C}$ (臨界状態) の 2 回の試験において、1 回目は 141 時間で発火、2 回目は 97.4 時間で発火に至り 43.6 時間の差が見られた。臨界温度を大きく超える条件 ($l = 0.25\text{m}$, $T_R = 131.7, 127.3, 121.1^\circ\text{C}$) では計算結果は実験結果より非常に小さくなった。

プラスチック系廃棄物に含まれる物質の大部分は PE, PP, PS, PET であり、熱により軟化が起こる。そのため、プラスチック系廃棄物の堆積高さ減少を考慮した結果、雰囲気温度と堆積サイズの関係から 47% の堆積減少は、それが無い状態と同様に取扱うことができることが分かった。

(2) においによる火災感知の検討

① 加熱実験

図 3 は、ステンレス製の籠 30cm で加熱炉温度が 112°C 、 116°C 、 120°C の時の堆積物中心温度を示す。全ての温度条件において、約 20 時間をかけて廃棄物中心部は加熱炉温度に達した。 120°C は設定温度に達した後、そのまま温度上昇を続け、約 29 時間で発火に至った。 116°C は、堆積物中心部が設定温度に達してから約 30 時間経過後の測定開始から約 50 時間後から少しずつ温度上昇が始まり、約 60 時間後に急激な温度上昇がみられ、発火に至った。測定開始から 68 時間後に内部温度が 200°C を越えたため、窒素ガスによる消火した。 112°C は、測定開始から約 50 時間後にわずかに温度が上昇したが、受熱によるプラスチック系廃棄物の堆積縮小に伴い、 112°C で平衡状態を保ち、4 日間以上測定を続けたが、急激な温度上昇が見られず、発火には至らなかった。

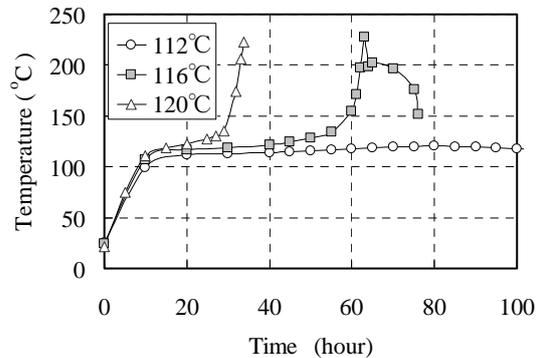


図 3 堆積物中心温度 (籠サイズ 0.3m)

図 4 は、加熱炉温度が 116°C 時のにおい識別装置による測定結果を示す。測定開始直後から臭気指数相当値が上昇を始め、堆積物中心温度が加熱炉温度に近づくにつれて、ほぼ一定値を示した。測定開始から約 50 時間経過すると再び臭気指数相当値の上昇が見られたことより、プラスチック系廃棄物が内部蓄熱により熱分解し可燃性ガスが発生するとともに放出されるにおいが強くなることが分かった。アンモニアの類似度は、測定開始直後は高い数値を示していたが、プラスチック系廃棄物内部が雰囲気温度と同じ 116°C に達すると、アンモニアの類似度が減少したが、内部温度が 116°C で安定すると再び上昇した。しかし、発火直前の 55 時間過ぎにアンモニアの類似度が大きく減少し、さらに内部温度が上昇すると、アルデヒドの類似度が 20% 程度まで上昇した。さらに内部温度の上昇がみられた 60 時間後には、アルデヒドの類似度は、90% 程度まで上昇した。

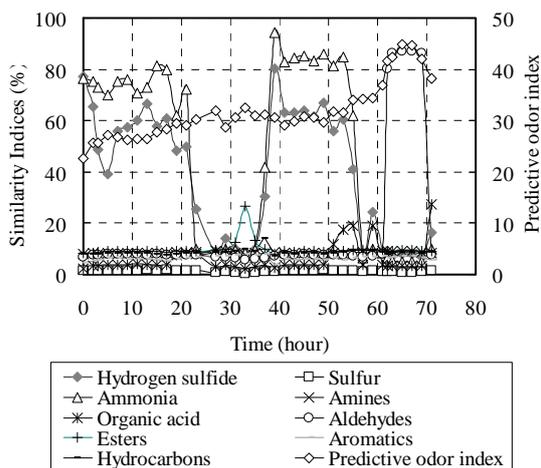


図4 におい測定結果

におい識別装置より得られた結果から、アルデヒド系とアンモニアの類似度の比率と時間の関係を図5に示す。測定開始から発火が起こるまでは、比率に変化は見られず、116°Cでは約60時間後、120°Cでは約30時間後のそれぞれの発火時にアンモニアとアルデヒドの比率が非常に大きくなった。一方、発火が起こらなかった112°Cは、アンモニアとアルデヒド系の比率は、変化しなかった。

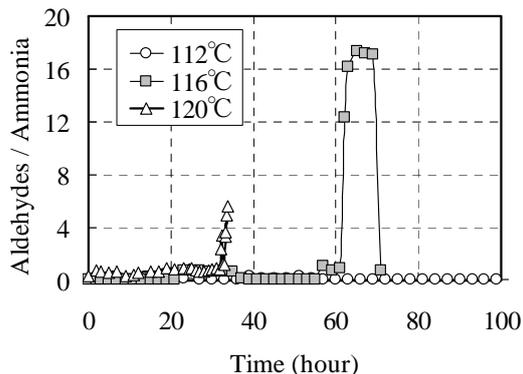


図5 アルデヒド系とアンモニアの比率

プラスチック系廃棄物は、堆積物中心部でわずかな発火においても、堆積物周囲においては、においが強くなり、発火時にはアルデヒド系とアンモニアの比率が、大きくなることが分かった。

② TG-DTA 実験

図6は、低密度ポリエチレンの空気雰囲気におけるTG-DTA測定結果を示す。約2時間(約230°C)から3.4時間(約400°C)でサンプルの熱分解により約40%の重量減少が見られた。約400°Cで急激な重量減少を伴う発熱反応が見られたことより発火したと考えられる。その後さらに重量減少が進み、約4.2時間後(約460°C)では、重量が0%となり、試料全てが燃焼により消失したこと

が分かる。

図6は、TG-DTA純空気にて採取したにおいガスを測定した後、比率の変化が見られたアルデヒド系/アンモニア類似度を示す。低密度ポリエチレンはLDPE、高密度ポリエチレンはHDPE、ポリプロピレンはPP、ポリスチレンはPSを示している。ポリスチレン以外のサンプルにおいて、DTAの燃焼ピーク直前にアルデヒド/アンモニアの比率が大きくなった。一方、ポリスチレンは、燃焼時にも大きな変化は、見られなかった。

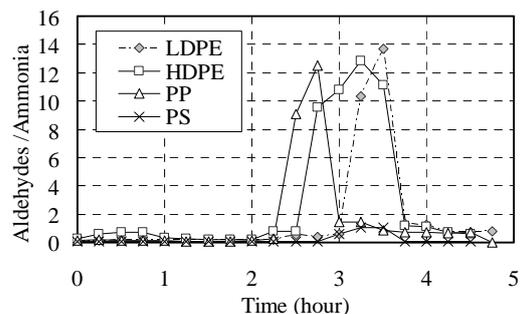


図6 アルデヒド系とアンモニアの比率

図7は、純空気測定結果の芳香族系/アンモニアの類似度を示す。ポリスチレンは、アルデヒド系/アンモニアでは、大きな変化は見られなかったが、芳香族系/アンモニアでは、燃焼時に比率が上昇した。

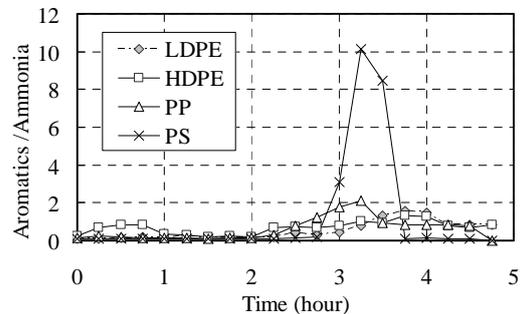


図7 芳香族系とアンモニアの比率

純窒素測定のアレヒド系/アンモニア、芳香族系/アンモニアの比率をそれぞれ示す。純空気雰囲気と同様の測定結果が得られた。さらに、純窒素雰囲気の測定結果が純空気雰囲気よりも比率は、1.5倍以上大きくなった。試料が受熱し、可燃性ガスとして雰囲気中において分子も一緒に放出されるが、純空気中では、発火により可燃性ガスが燃焼するため、におい分子も一緒に燃焼するためと考えられる。燃焼時よりも熱分解時の方がにおいの変化が明確に出ることが分かった。

加熱炉実験では、芳香族系/アンモニアの類似度は、殆ど変化しなかった。これは、廃棄物全体に対して、ポリスチレンは、約2w%しか含まれていなかった。そのため、発火時

にポリスチレンが燃焼していたとしても、全体量が非常に少ないため、芳香族系/アンモニアの類似度が上昇しなかったと考えられる。

約 40 種類全てのプラスチック系廃棄物においても、由来する基材と同様の結果が得られた。プラスチック系材料は、燃焼・熱分解時に発生するにおいが変化することが分かった。

(3) まとめ

① 総体の廃棄物の活性化エネルギーは加熱炉実験のみならず、実験に用いる試料重量が少なくとも、TG-DTA で臨界条件を F-T 理論により導く事ができた。着火時間は、蓄熱により堆積物サイズが変わるが、雰囲気温度と堆積サイズの関係から 47% の堆積減少は、それが無い状態と同様に取り扱うことができることが分かった。

② プラスチック系廃棄物は、燃焼・熱分解時にアルデヒド/アンモニア、芳香族/アンモニア類似度のどちらかの比率が急激に上昇した際は、燃焼又は熱分解が起きている可能性が極めて高い。また、燃焼・熱分解時には、においの強さが強くなることより、人がにおいによる火災認知できる可能性が高い。リサイクル工場内などでプラスチック系廃棄物が多量に堆積物されている周囲ガスのおいをモニタリングする事により、自然発火を初期段階で感知することが可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) Osami Sugawa, Taketomo Sato, Kyoko Kamiya: "Spontaneous Combustion of Plastic Film Waste", Asia Pacific Symposium on Safety 2007, pp.217-220, 2007 (アブストラクト審査)
- (2) Kyoko Kamiya, Osami Sugawa, Taketomo Sato: "Assessment of Odor Intensity and Quality from Plastic Waste in a Pre-combustion Condition", pp.307-31, 2007 (アブストラクト審査)
- (3) Kyoko Kamiya, Osami Sugawa, Daiki Takeuchi, Tomohiko Imamura, Yasushi Oka: "Study on Fire Detection of Plastic Materials Fire by Odor", Asia Pacific Symposium on Safety 2009, pp.7-10, 2009 (アブストラクト審査)
- (4) Osami Sugawa, Taketomo Sato, Kyoko Kamiya: "Spontaneous Combustion of Plastic Waste Film Shred", 3rd International Conference on Integrity, Reliability & Failure, pp.571-572, 2009 (アブストラクト審査)
- (5) Osami Sugawa, Kyoko Kamiya: "Sensing of Spontaneous Combustion in Plastic Waste By Electronic Noses",

14th International Conference on Automatic Fire Detection, pp.303-310, 2009 (アブストラクト審査)

- (6) プラスチック系廃棄物の「におい」による自然発火の感知, 上矢恭子, 佐藤丈知, 竹内大樹, 須川修身, Safety & Tomorrow, 121巻, pp.52-57, 2008 (査読なし)
〔学会発表〕(計 16 件)
- (1) Osami Sugawa, Taketomo Sato, Kyoko Kamiya: "Spontaneous Combustion of Plastic Film Waste", Asia Pacific Symposium on Safety 2007, pp.217-220, 2007
- (2) Kyoko Kamiya, Osami Sugawa, Taketomo Sato: "Assessment of Odor Intensity and Quality from Plastic Waste in a Pre-combustion Condition", pp.307-31, 2007
- (3) Kyoko Kamiya, Osami Sugawa, Daiki Takeuchi, Tomohiko Imamura, Yasushi Oka: "Study on Fire Detection of Plastic Materials Fire by Odor", Asia Pacific Symposium on Safety 2009, pp.7-10, 2009
- (4) Osami Sugawa, Taketomo Sato, Kyoko Kamiya: "Spontaneous Combustion of Plastic Waste Film Shred", 3rd International Conference on Integrity, Reliability & Failure, pp.571-572, 2009
- (5) Osami Sugawa, Kyoko Kamiya: "Sensing of Spontaneous Combustion in Plastic Waste By Electronic Noses", 14th International Conference on Automatic Fire Detection, pp.303-310, 2009
- (6) 佐藤丈知, 須川修身, 上矢恭子: "プラスチック系廃棄物の自然発火に関する検討", 日本火災学会研究発表会概要集, pp.52-53, 2007
- (7) 上矢恭子, 須川修身, 佐藤丈知: "におい識別装置による熱的不安定化にあるプラスチック系廃棄物の測定", 日本火災学会研究発表会概要集, pp.54-55, 2007
- (8) 佐藤丈知, 竹内大樹, 須川修身, 上矢恭子: "プラスチック系廃棄物の自然発火時間の推定", 第13回学術集会公演要旨集, p.116, 2007
- (9) 上矢恭子, 須川修身, 佐藤丈知, 竹内大樹: 堆積物における熱流方向のにおいによる判断, 第13回学術集会公演要旨集, p.117, 2007

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
須川 修身 (SUGAWA OSAMI)
諏訪東京理科大学・システム工学部・教授
研究者番号: 60162856