

魚粉の自然発火に関する研究

A Study on the Spontaneous Ignition of Fish Meal

村沢 直治・高 黎静

Naoharu MURASAWA and Lijing GAO

千葉科学大学のある千葉県銚子市は、漁業の盛んな街であり、魚を加工する際に排出される内臓や骨などの廃棄物を2次加工し「魚粉」を製造している工場がある。

魚粉は、自然発火を起こす可能性がある物質で、銚子市でも魚粉の貯蔵倉庫から出火したことがある。そこで、魚粉の自然発火の可能性について調査することが必要かつ重要であると考え、本研究を行った。

一般に、自然発火を引き起こす原因となる現象には、発熱分解反応、空気酸化反応、水との反応、重合反応、発酵等がある。そこで本研究では、熱分析装置ならびにボンベ型熱量計、自然発火試験装置を用いて、魚粉の熱的挙動や燃焼熱量、さらには周囲の環境温度に対する自然発火の可能性を検討した。

また、得られた実験データより Frank-Kamenetskii の熱発火理論式を用いて、魚粉の自然発火温度を推定し、魚粉の自然発火温度と堆積高さとの関係を求めてみた。

1. まえがき

産業廃棄物とは、あらゆる産業活動の結果、排出されてくる廃棄物のことである。大量の廃棄物の発生は、処理方法や廃棄場所などの問題もあり先進工業国において大きな社会問題となっている。

最近では、事業活動に伴って排出される産業廃棄物をそのまま廃棄処分してしまうのではなく、循環型社会を目指し2次加工され、燃料化や資源化など別の形で利用しようという試みが始まっている。

産業廃棄物の中には、貯蔵中や加工中に適切な管理をせずにそのまま堆積させただけにしておくと、室温付近でも酸化や発酵等により徐々に発熱し熱が蓄積され、やがては自然発火に至るものがある。

魚粉は日本全体では年間約20万t前後製造されており^[1]、銚子市の産業の一つとなっている。

製造された魚粉は、家畜の飼料や、農園業用の肥料に使われており、最近では、木材チップと混ぜ合わせ酵素風呂にも使われている。

一般に、自然発火の原因となる現象には、発熱分解反応、酸化反応、重合反応、発酵等がある^[2]。

物質が自然発火する条件としては、酸化、分解の時発生する反応熱がかなり大きいこと、かつ蓄熱しやすい状態にあることなどをあげることができる。いいかえると、熱が物質の内部に蓄積しないと内部温度が上昇しないので自然発火は起こりにくい。

本研究では、魚粉は環境温度何℃ぐらいで自然発熱する可能性があるか、火災となった場合どれぐらいのエネルギーを発生してどのような既存物質の火災に匹敵するか、また外部からの火種に対して容易に着火し、延焼していきやすい物質であるかを明らかにするため、熱分析装置ならびにボンベ型熱量計、自然発火試験装置を用いて、魚粉の熱的挙動や燃焼熱量、自然発火の可能性を検討した。

また、得られた実験データより Frank-Kamenetskii の熱発火理論式を用いて、魚粉の自然発火温度を推定し、魚粉の自然発火温度と堆積高さとの関係を求めてみた。

連絡先：高 黎静 gao@cis.ac.jp

千葉科学大学大学院危機管理学研究科

Graduate School of Risk and Crisis management, Chiba Institute of Science

(2009年9月30日受付, 2009年12月10日受理)

2. 実験

日本の魚粉は、流通過程と製造方法などから大きく分けて「ホールミール」「荒粕」「身粕」「調整魚粉」等に分類される。

銚子市の魚粉工場で生産されている魚粉はホールミールであり、今回の実験試料には、実際に銚子で火災の原因となったことのあるホールミール(以下魚粉)を用いた。

魚粉の一般的な製造工程として、魚の残渣を大きな釜で煮熟した後に圧搾機で脂と水を分離し乾燥させ、水分を10%以下に調整し出来上がる。その後安全策として抗酸化剤を添加する。

今回は、実験条件を同じとするために魚粉に含まれる水分含有量を一定にしたものを実験試料とした。

また、含有水分の影響を調べるため、完全乾燥させた魚粉も実験試料に加えた。

魚粉の熱分解挙動を把握するため、熱分析装置(島津DTG-60)を用い、50 ml/min の速度で流す空気雰囲気中に、約10 mg の試料を一定の昇温速度で800℃まで加熱した。昇温速度の影響を把握するため、昇温速度はそれぞれ、5、10、20、30、40、50℃/minとした。

魚粉の火災時の燃焼の激しさを評価するために、ボンベ型熱量計(島津 CA-4AJ)を用いて燃焼熱量を求めた。約500 mg の試料を、高圧酸素を封入したボンベ内部で、完全に燃焼させ、この時発生する熱量をボンベの周囲にある内槽の一定量の水に全て吸収させ、発生した燃焼熱量を求める。この値を、既存の燃えやすい物質の燃焼熱量と比較し、魚粉が火災に至り燃焼が発生した場合、周囲にどれほどの危険性を及ぼすかを評価した。

魚粉の火災による着火の危険性を判断するため、消防法第1章の総則第1条の4に記載される小ガス炎着火試験^[3]を採用し、約1500 mg の試料を用いて試験を行った。

また、魚粉は、周囲の環境温度に対し、どのような自然発火特性を秘めているかを調べるため、自然発火試験装置(島津 SIT-2)を用いて実験を行った。この装置は物質の大量貯蔵の状況を再現することができる。まず、装置の環境温度を設定し、約500 mg 試料を2 ml/min で流す窒素雰囲気の中に2時間保持する。その後、雰囲気気を空気に切り替え、5 ml/min の速度で流しながら、温度上昇の有無を調べる。設定した環境温度にて、120 時間までに温度上昇が見られない場合には、実験を終了することとした。

3. 結果と考察

3.1 魚粉の熱分析

魚粉の全体的な熱的性状を調べるため、熱分析装置(島津DTG-60)により熱分析試験を行った。

ここで例として、昇温速度が5℃/min の場合、魚粉の熱分解挙動を図1に示す。乾燥させない魚粉についても同様の実験を行ったが、含有水分量の違いはあるが熱分解挙

動は、ほぼ同様であり、DTA 曲線には3つのピークが現れることがわかった。

このことから、魚粉の熱分解挙動は、3段階で起きていることがわかる。室温~110℃の間に現れた微小な吸熱ピークは、魚粉に含まれる水分の蒸発によるものと考えられる。この段階での減量は、5%~10%である。

発熱ピーク1は、210℃~380℃の間に現れた。これは、魚粉の熱分解温度は約210℃であることを示している。この段階では、約60%減量した。残った40%の試料は、400℃以上の高温でさらに熱分解し、800℃では、約10%の残渣が残った。

また、昇温速度の増大と共に発熱開始温度及びピーク温度が上昇してゆくことが確認できた。

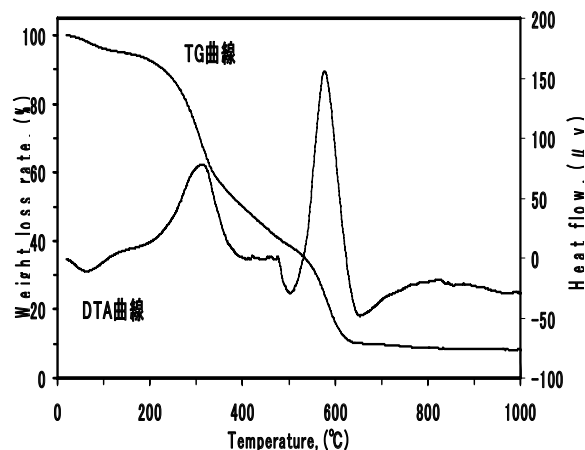


図1 魚粉のTG-DTA分析結果(5℃/min)

3.2 魚粉の燃焼熱量

魚粉の燃焼熱量を求めるため、JIS M8814(石炭類及びコークス類-ボンベ熱量計による総発熱量の測定方法及び真発熱量の計算方法)に準じてCA-4AJを用いて燃焼熱量の測定を行った。

表1に燃焼熱量の測定結果を示す。乾燥させた魚粉の方が、乾燥させない魚粉に比べて、値が約13%大きくなった。

表1 魚粉の燃焼熱量(kJ/kg)

試験番号	燃焼熱量(kJ/kg)	
	魚粉	乾燥魚粉
1	20661	23308
2	20887	22932
3	21099	23854
4	20702	23761
5	20839	23709
平均	20837	23512
標準偏差	155	345

また、標準偏差値も乾燥させない魚粉に比べて、乾燥させた魚粉の方が大きいことがわかった。

身の回りの物質との燃焼熱量と比較してみると、薪が約 14630 kJ/kg～18810 kJ/kg、石炭が約 20900 kJ/kg～31350 kJ/kg となっており、魚粉は石炭に近い燃焼熱量をもつことがわかった。したがって、魚粉は何らかの要因で発火し、火災に至ると周囲へ伝える熱量は大きく、火災拡大の恐れがあると考えられる。

3.3 魚粉の着火試験

ボンベ型熱量計を用いた燃焼熱量測定試験により、魚粉は、火災が発生すると周囲への影響は、石炭に相当するという結果となったが、魚粉自身は、容易に着火し、消防法第2類の危険物のように、燃焼速度が速くなってしまいう危険性を有する物質であるかを調べるために、消防法第1章の総則第1条の4に記される小ガス炎着火試験^[3]を採用し、試験を行った。

政令で定められる、第2類危険物の性状は、同試験において簡易着火器具の火炎を接炎させた際に、試験物品が3秒以内に着火し、燃焼を継続するものを「第一種可燃性固体」、3秒以上10秒以内に着火し、燃焼を継続するものを「第二種可燃性固体」と分類し、10秒を超えて着火するもの、および燃焼を継続しないものを「危険性無し」と判別している。

今回の魚粉の小ガス炎着火試験では、着火後の火炎の目視が難しかったため、3秒接炎と10秒接炎に分けて試験を行った。

火炎を魚粉に接炎させてから3秒後に魚粉・乾燥魚粉から離れた場合の結果を表2に、接炎させてから10秒後に離れた場合の結果を表3に示す。

表に示される燃焼継続時間は、火炎を魚粉から離れた後炎が消えるまでの時間を記録したものである。

表2 魚粉の着火試験結果(3sec)

試験番号	3秒以内に着火するか否か		燃焼継続時間(sec)		評価
	魚粉	乾燥魚粉	魚粉	乾燥魚粉	
1	不着火	着火	-	3	危険性無し
2	不着火	着火	-	4	危険性無し
3	不着火	着火	-	4	危険性無し
4	不着火	着火	-	3	危険性無し
5	不着火	着火	-	3	危険性無し

表3 乾燥魚粉の着火試験結果(10sec)

試験番号	10秒以内に着火するか否か		燃焼継続時間(sec)		評価
	魚粉	乾燥魚粉	魚粉	乾燥魚粉	
1	着火	着火	4	14	危険性無し
2	着火	着火	5	15	危険性無し
3	着火	着火	4	14	危険性無し
4	着火	着火	5	16	危険性無し
5	着火	着火	4	15	危険性無し

乾燥させた魚粉の方が、燃焼継続時間は長くなっているが、どちらの場合においても着火はしたものの燃焼を継続することは無かった。

これにより、魚粉は外部からの火炎に対しては着火のしにくい物質であることがわかった。

3.4 魚粉の自然発火性

自然発火とは、物質が空気中において常温で発熱し、その熱が蓄積され、温度が上昇し、ついに発火点に至り燃え出す現象をいう。

ところで、ある物質が実際に発火するにあたっては、そのものの堆積状況や粒度、発熱量、反応の激しさ、熱伝導率や比熱等の熱物性値、空気や水分や触媒作用を有する物質の介在、物質の履歴など、いくつかの要因が影響するが、その場の温度が発火の最も重要な条件となる^[4]。

今回は、自然発火試験装置(SIT-2)を用いて、環境温度を室温から200℃まで変化させ、魚粉の自然発火を起こす温度を調査した。

自然発火試験による魚粉の断熱昇温曲線を図2(低温領域)と図3(高温領域)に示す。SITの断熱昇温曲線は、試料内に熱の発生がないときには一定値を示す。熱が蓄積され、自然発火が起こると試料温度は上昇する。

魚粉の自然発火特性は、環境温度の変化と共に変化してゆくことがわかる。低温領域(25～60℃)では、発火までの誘導時間が環境温度の上昇と共に短くなるが、中間温度領域(60～85℃)では、逆に発火までの誘導時間が環境温度の上昇と共に長くなることがわかる。

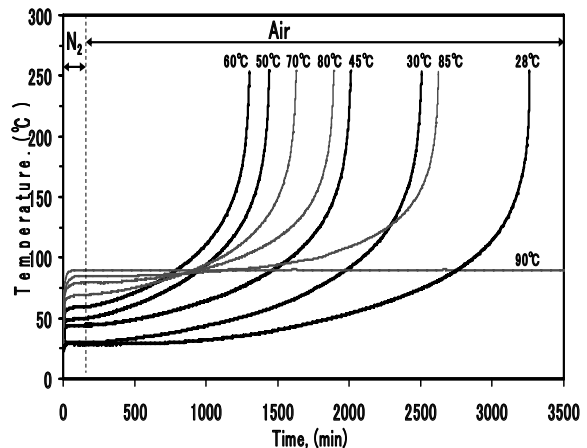


図2 低温領域の魚粉のSIT断熱昇温曲線

例えば、環境温度が30℃の場合、約42時間で250℃まで温度が上昇した。このことから、密閉された室内で周囲との熱交換の悪い、蓄熱しやすい条件下では、自然発火による火災の可能性が高いと推測できる。

また、90℃～145℃の温度領域では、魚粉の自然発火による発熱は観測されず、自然発火はしないことがわかる。

これは、発熱に影響を及ぼす菌類の死滅や、触媒作用に用いられる含有水分が全て蒸発したためと考えられる。

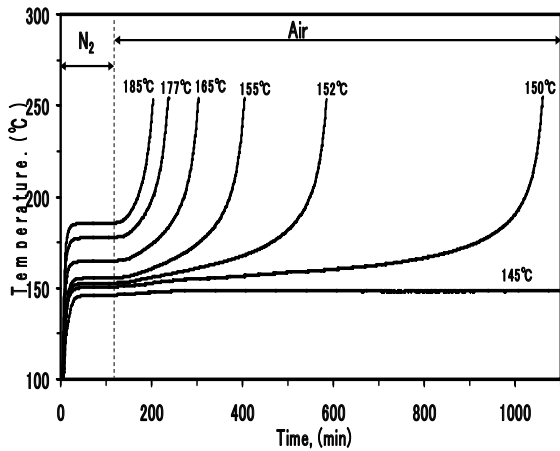


図3 高温領域の魚粉のSIT断熱昇温曲線

更に、環境温度を上昇させると、150℃～200℃の温度領域では、周囲の環境温度が高温となったことにより、魚粉の熱酸化分解が起こり、温度が上昇し、自然発火に至る。発火時間も環境温度の上昇と共に短くなることがわかる。

自然発火現象の初期は、極めてゆっくりした温度上昇期間(いわゆる誘導期)が長く続く。この間温度上昇は僅かであり、発熱反応は零次反応にしたがうものと近似することができる。環境温度Tにおいて断熱条件下にある試料が零次反応速度式にしたがって発熱する場合、次の式(1)が成立する[6]~[8]。

$$\ln \Delta t = \frac{E}{R \cdot T} + \ln \left[\frac{\Delta T \cdot c \cdot \rho}{\Delta H \cdot A} \right] \quad (1)$$

ここに、 Δt (s)は試料温度がT(K)からT+ ΔT (K)まで上昇するに要する時間である。

c (J kg⁻¹ K⁻¹)、 ρ (kg m⁻³)、 ΔH (J mol⁻¹)およびR (J mol⁻¹ K⁻¹)は、それぞれ、試料の比熱、密度、反応熱および気体定数である。E (J mol⁻¹)、A (mol m⁻³ s⁻¹)は当該発熱反応の速度定数の見掛けの活性化エネルギー及び頻度因子である。

式(1)からln Δt を1/Tに対してプロットすると、直線が得られる(図4)。この直線の勾配aおよび切片bは各々(2)、(3)式と表せる。

$$a = \frac{E}{R} \quad (2)$$

$$b = \ln \left[\frac{\Delta T \cdot c \cdot \rho}{\Delta H \cdot A} \right] \quad (3)$$

式(1)より魚粉の活性化エネルギーを求めてみると、高温

領域では、98.6 kJ/mol となり、低温領域では28.7 kJ/mol となった。

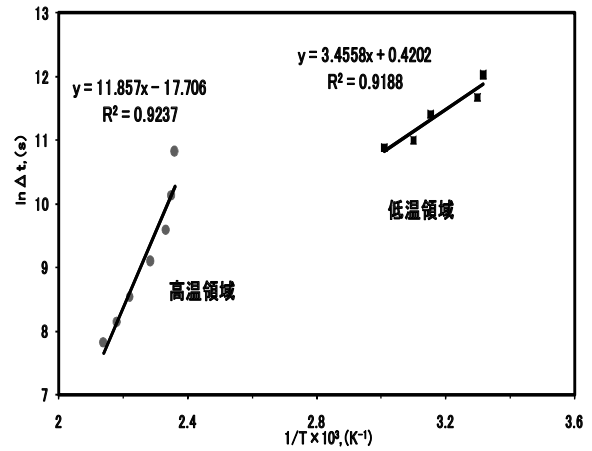


図4 ln Δt と1/Tとの関係

3.5 魚粉の自然発火温度の試算

発火現象を扱った熱発火理論には、Semenov^[9]、Frank-Kamenetskii^[10]の理論がある。魚粉がトランスバックに詰められ保管されている場合、系の内部には温度分布が存在するため、Frank-Kamenetskii の理論が適用できると考え、今回はFrank-Kamenetski の熱発火理論式を用いて、自然発火温度と堆積高さとの関係を調べてみた。

熱発火限界に関する Frank-Kamenetskii パラメータ δ_c は、以下の関係式で表される。

$$\delta_c = \frac{\Delta H \cdot E \cdot r^2 \cdot A}{\lambda \cdot R \cdot T_c^2} \exp \left[-\frac{E}{R \cdot T_c} \right] \quad (4)$$

(4)式の両辺において自然対数を整理すると式(5)になる。

$$\ln T_c + \frac{(E/R)}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(\Delta H \cdot A)(E/R)}{\delta_c \cdot \lambda} \right] \quad (5)$$

(5)式に(2)および(3)式を代入して、(E/R)やln($\Delta H \cdot A$)を消去すると、式(6)を得る。

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \left[\ln \left(\frac{a \cdot \Delta T \cdot c \cdot \rho}{\delta_c \cdot \lambda} \right) - b \right] \quad (6)$$

ここにr(m)は堆積している物質の寸法因子であり、 λ (J s⁻¹ m⁻¹ K⁻¹)は熱伝導率である。T_cは限界発火温度で、 δ_c は限界パラメータである。

表4に示す各パラメータを(6)式に代入し、堆積時の形状を立方体と仮定した場合の魚粉の自然発火温度を推定し、魚粉の自然発火温度と堆積高さとの関係を求めてみた。

トランスバックの寸法や容量から見かけ上のかさ密度を算出すると約0.4となるが、魚粉は、袋詰めのみならず、積み上げ方、大きな骨やヒレなどの混入によりかさ密度が容易

に変わりやすい物質であるため、かさ密度の変化が、堆積高さと自然発火温度の関係にどの程度影響を与えるのかも検討した。

表 4 魚粉の各パラメータ

パラメータ	単位	値
Frank-Kamenetskiiパラメータ	無次元	2.52
温度上昇 ΔT	K	1
比熱容量 c	$Jkg^{-1}k^{-1}$	2.38×10^3
かさ密度 ρ	kgm^{-3}	0.3~0.5
熱伝導率 λ	$J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$	0.4

結果を図5に示す。かさ密度を0.4とした魚粉を立方体状に堆積させると仮定した場合、3 m 堆積させた場合、自然発火温度は20 °Cである。かさ密度0.3の場合では30 °C、0.5の場合では15 °Cである。

これは、発酵・酸化等の発熱により、20 °Cを超えると自然発火に至る危険性がある。理論計算と自然発火試験装置で実測した値が良く一致している。したがって、理論計算でも魚粉の自然発火温度の推定が可能である。すなわち、いずれの場合でも、魚粉は自然発火の危険性があると考えられる。

実際に魚粉工場では、冬場に魚粉が発熱し火災になりかけたという事例もあるため、安全に保管するためには、堆積高さに気を配り、同時に保管場所の温度管理などをすることが望ましい。

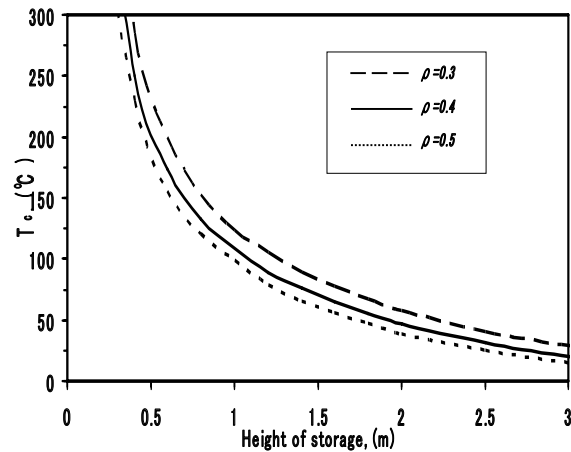


図5 かさ密度の変化が魚粉の堆積高さと自然発火温度の関係に及ぼす影響

4. まとめ

- 1) 魚粉の熱分解は3段階で進み、熱分解温度は約210 °Cである。
- 2) 魚粉は外部からの火炎に対しては着火のし難い物質であるが、魚粉の燃焼熱量は石炭に近く、何らかの要因で一

度発火すると、火災拡大の危険性がある。

- 3) 魚粉の自然発火の危険性を SIT で調べた結果、環境温度30 °C以下でも発熱する可能性があり、室温で保管しても、条件がそろえば発熱後温度が上昇し、火災に至る危険性がある。
- 4) Frank-Kamenetskii の熱発火理論を用いて計算した魚粉の自然発火温度と自然発火試験装置で実測した値が良く一致している。したがって、理論計算でも魚粉の自然発火温度の推定が可能である。
- 5) 保管時に自然発火を防止するためには、魚粉の堆積高さのある一定の値以下にする必要性があり、環境温度の調整などの安全管理を行うことが望ましい。

謝辞

本研究は、千葉科学大学教育研究費(平成21年度)の助成のもとで実施されました。また査読者には、有益なご指摘を頂きました。記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 日本水産油脂協会、“2007年水産油脂統計年鑑”、p.24、(2008)
- [2] 疋田 強、“火災・爆発危険性の測定法”、p.206、日刊工業新聞社(1980)
- [3] 消防法規研究会、“消防基本六法平成21年度新版”、p.805、東京法令出版(2009)
- [4] 高 黎静、岩田 雄策、古積 博、“動物性飼料の自然発火”第51回全国消防技術者会議論文集、pp.63-68(2003)
- [5] 高 黎静、鶴田 俊、“RDFの性状が自然発火に及ぼす影響”平成16年度日本火災学会研究発表会概要集、pp.90-93(2004)
- [6] 高 黎静、鈴木 健、鶴田 俊、平野 敏右、“RDFの火災危険性に関する一解析”第42回燃焼シンポジウム論文集、pp.429-430(2004)
- [7] 村沢 直治、高 黎静、“醤油かすの自然発火に関する研究”平成21年度日本火災学会研究発表会概要集、pp.198-199(2009)
- [8] Lijing GAO, Naoharu Murasawa, “Risk Analysis on Spontaneous Ignition of Soy Sauce Squeezing Residue” New PERSPECTIVES ON RISK ANALYSIS AND CRISIS RESPONSE, pp.703-708(2009)
- [9] Semenov, N. N. Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, vol.2, Princeton Univ. Press(1959)
- [10] Frank-Kamenetskii, D. A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, 2nd ed., p.374, Prentice Hall Press(1969)