

魚粉・カニ殻粉の発熱発火危険性について

化学技術部 環境安全チーム 清水芳忠
内田剛史

廃棄物には多くの有機物が含まれ、何らかの原因により発生した熱によって発火し、火災に至る事故が後を絶たない。これらの事故の再発防止には、さまざまな廃棄物の熱的挙動を把握することが重要である。そこで、これまでもに化学物質の熱的危険性評価の一手法として広く利用されている熱分析機器をもつて、さまざまな廃棄物の発火温度測定および加熱時の発熱挙動解析を行ってきた。実際に発火事故の原因となった食品系排出物（カニ殻、魚粉）を試料として発火温度測定や初期発熱要因の検討を行ったところ、両者の発火温度は200°C前後であり、過去に報告された値よりも低いことが判った。また、魚粉は酸化されやすい含有物の酸化発熱により徐々に内部温度が上昇し火災に至ったものと推定され、カニ殻粉は混入した水分により初期発熱が進行した後、酸化発熱による内分の蓄熱が進行したものと推測された。このように、事故の根本原因となる初期発熱要因は対象物質によって異なり、大まかな危険性を把握するスクリーニング手法と、廃棄物ごとの個別の詳細試験が必要であることがわかった。

キーワード：自然発火、危険性評価、発火温度、発熱危険性、自動酸化、魚粉、カニ殻、廃棄物

1 はじめに

1. 1 背景

有機物は、一見、発熱・発火危険性を有するとは思えないもので構成されている場合においても、条件によっては発熱・発火事故の原因となりうる。廃棄物の中にもさまざまな有機物が含まれ、これら廃棄物中の有機物が、何らかの原因により発生した熱によって発火し、火災に至る事故が後を絶たない。そこでこれまでに、化学物質の熱的危険性評価の一手法として広く利用されている熱分析機器をもつて、さまざまな廃棄物の発火温度測定および加熱時の発熱挙動解析を行ってきた。今回の試料は、肥料や飼料としての再利用を目的とした有価物であり厳密には廃棄物ではないが、食品系（カニ殻粉、魚粉）の廃棄物の一例として、実際に堆積中に火災事故となったものを試料として用いて発熱発火危険性評価を行った。

1. 2 試料

類似の事故事例をもつ廃食品系の廃棄物として、魚粉とカニ殻粉を選択した。ここで用いた魚粉は、飼料として輸送する目的で海上輸送用コンテナ船内に堆積中に火災原因となったものである。袋詰めされた魚粉はコンテナ内に堆積され、コンテナ中心部より燃え広がった形跡があり、内部が水に濡れた形跡はなかったと報告されている¹⁾。同様に飼料として用いたカニ殻粉も、肥料として輸送する目的で海上輸送用コンテナ内に堆積中に火災原因となったも

のである²⁾。カニ殻粉は袋詰めされ、海上コンテナ内に堆積されており、出火箇所と思われる付近の上部コンテナ屋根に補修箇所があり、浸水した形跡があったと報告されている¹⁾。なお、このようなコンテナ積載物の火災は横浜市消防局管内だけでも、約2-3件/年、報告されている¹⁾。

2 検討

2. 1 装置

初期発熱要因の検討には高圧示差走査熱量計（高圧DSC、Mettler Toledo社製、DSC27/HP）を使用した。高圧DSCはDSC測定を加圧下で行うことができる熱量計で、酸素や空気加圧下においては酸化反応の評価が行える。また、発火温度の測定には高圧示差熱天秤（高圧TG/DTA、リガク社製、HP-TG/DTA）を用いた。この装置によりTG/DTA測定を酸素加圧下で行うことが可能であり、試料の酸化を促進し、少ない試料量と短時間の測定により最低発火温度を測定することができる。

2. 2 方法

初期発熱の検討として、概ね20mgとなるよう円筒形アルミニウムセル（開放）に試料を量り取り、高圧DSC測定試料とした。なお、カニ殻粉については、試料に対し50wt%（10mg）の水分を加え、約1.5mgのグラスウェルを試料上部に詰めたものを水分添加試料とした。測定試料は高圧DSC内の試料室内に静置し、酸素1MPa（ゲージ圧）まで加圧した後、昇温プログラムにより室温から

150 °Cまで、昇温速度 1 K/min で昇温した。

発火温度の測定では魚粉およびカニ殻粉を概ね 20 mg となるよう $\phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の円筒形アルミニウムセルに量り採ったものを測定試料とした。測定試料は高圧 TG/DTA 内の試料室内の天秤皿に静置、酸素 1 MPa (ゲージ圧) まで加圧した後、昇温プログラムにより室温から 500 °Cまで、昇温速度 20K/min で昇温した。

2. 3 結果

まず、魚粉およびカニ殻粉について高圧 TG/DTA による発火温度の測定を行った。この測定では、示差熱曲線が急激に立ち上がる点で試料が発火していることを示している。発火に伴い試料温度も上昇し、重量が急激に減少する。測定から得られた発火温度を表 1 にまとめた。

魚粉については過去に事故例が報告されており³⁾、含有する脂肪分が酸化発熱するものと推定されている。今回の飼料でも、ガスクロマトグラフを用いた定性分析によりオレイン酸やリノール酸、ドコサヘキサエン酸などの不飽和油脂を含有していることを確認した。また、駒宮らにより測定された結果³⁾ (試料量 10 mg、発火温度 235 °C) と比較すると、今回事故の原因となったこれらの試料は比較的発火温度が低い試料であることがわかった。

表 1 魚粉およびカニ殻粉の発火温度

試料	発火温度[°C]
魚粉	178
カニ殻粉	200

魚粉とカニ殻粉の事故事例は、どちらも海上輸送用のコンテナ内の事故であり、比較的似たような物質として、その危険性も同様であると捉えがちであるが、その構成成分が異なるため、事故の報告でもわかるとおり、発熱条件や発熱傾向も異なっていることが予想できる。そこで、高圧 DSC を用いた初期発熱の検討により、両者の発熱危険性の違いを検討した。

各試料の高圧 DSC による測定結果を図 1 および、図 2 に示す。発熱開始温度はベースラインからの逸脱点を目視により確認し、発熱開始温度 (Ta) とした。Ta は魚粉が 57 °C、カニ殻粉が 72 °C であった。また、Ta から水平にベースラインをとり、任意の温度までの面積を発熱量とし、それぞれの結果を比較したものを表 2 に示す。任意温度までの発熱量を比較することで、どの温度領域での発熱がより盛んであるかを判断することができる。発熱開始から 120 °Cまでは、単位重量当たりの発熱量が魚粉に比べ、カニ殻粉の方が小さく、120~140 °Cでは、カニ殻粉の方

が魚粉よりもやや発熱量が多いことがわかった。この結果より、魚粉は外気温の上昇や太陽光によるコンテナ内部の温度上昇など、環境温度の変化により、室温付近から徐々に内部の発熱が大きくなり、放熱量が少ないなどの悪条件が重なった場合には、比較的低温から蓄熱しやすく、その結果、発火に至る可能性が高いことがわかった。

一方で、カニ殻粉も魚粉に比べると発熱しにくい傾向があり、環境温度の上昇による単独での蓄熱発火ではなく、水分との接触による発熱など、何らかの外的要因が重なることで、堆積物の一部分がある程度の温度 (120 °C以上) まで温度上昇し、その後の酸化発熱により蓄熱速度が上昇することが示唆された。

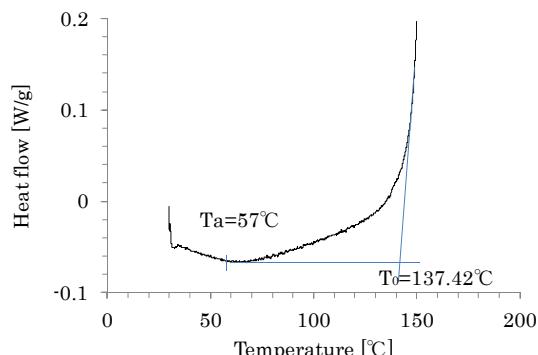


図 1 魚粉の DSC 測定結果

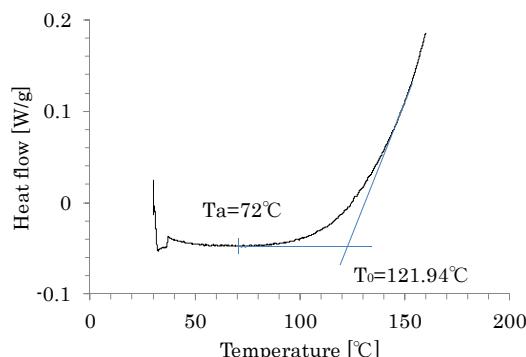


図 2 カニ殻粉の DSC 測定結果

表 2 発熱開始から任意温度までの発熱量の比較

	発熱量[J/g]	
	魚粉	カニ殻粉
Ta~80 °C	2.4	0.2
80~100 °C	16.9	4.1
100~120 °C	35.6	22.7
120~140 °C	71.3	81.1

カニ殻粉の事故事例では水分が混入した形跡があり、その周辺から発火した形跡も見られた¹⁾。このことから、カニ殻粉では自動酸化発熱による単純な蓄熱発火ではなく、

水分との反応による発熱がその発火事故に関わっていることが予想できる。そこで、試料に水分を含ませた状態で前項と同様の発熱挙動観察を行った。DSC 測定結果を図 3 に示す。また、任意温度までの発熱量を表 3 にまとめた。カニ殻粉は水分を添加することにより、発熱開始温度が 67 °C に低下し、100 °C 以下の発熱量も水分未添加の場合と比べて、大幅に増加する事がわかった。また、それに伴い、発熱量の増加が顕著になる温度も、水分未添加の場合と比較して低下しており、100 °C を超えた辺りから発熱量が増大する結果となった。そしてその発熱量は、魚粉の場合よりも大きな値であり、カニ殻粉の発熱は水分の添加により、その危険性が大きく増加することが判明した。

表 3 水分添加試料の発熱量

	発熱量 [J/g]	
	カニ殻粉	水分添加カニ殻粉
Ta~80 °C	0.2	0.7
80~100 °C	4.1	11.5
100~120 °C	22.7	61.8
120~140 °C	81.1	109.9

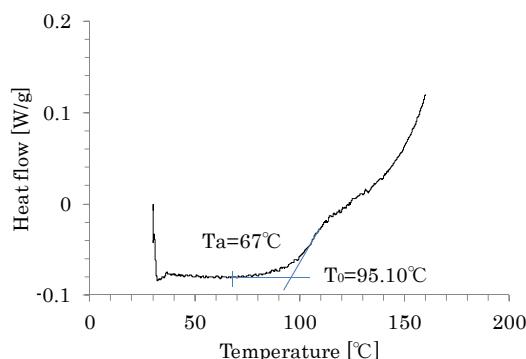


図 3 水分添加カニ殻粉の DSC 測定結果

3 まとめ

今回の検討により、カニ殻粉と魚粉の両者の発火温度は 200 °C 前後であり、過去に報告された値よりも低いことが判った。また、魚粉は酸化されやすい含有物の酸化発熱により徐々に内部温度が上昇し火災に至ったものと推定され、カニ殻粉は混入した水分により初期発熱が進行した後、酸化発熱による内分の蓄熱が進行したものと推測された。今回用いた試料は、輸送用海上コンテナ内に堆積中の発火事故という類似の事例から取り上げたものであるが、両者の発熱・発火機構、特に初期の発熱要因において異なることが示唆された。このように、類似の発火事故であっても、その根本原因となる初期発熱要因は対象物質によって異なるため、大まかな危険性を把握するスクリーニング手法と、廃棄物ごとの個別の詳細試験が必要であることが考えられる。

文献

- 1) 横浜市安全管理局、災害事案データ、横浜市安全管理局より 2008 年 1 月取得(2008)
- 2) 神奈川新聞社、神奈川新聞、2007 年 2 月 11 日朝刊 (2007)
- 3) 駒宮功額、森崎繁、若倉正英、化学物質の危険性予測データ、施策研究センター(1983)

Thermal analysis for heat accumulation of fish meal and crab shell powder

Yoshitada SHIMIZU and Takashi UCHIDA

In order to prevent heat accumulation and fire accidents of waste pile, it is important to investigate heat generation mechanism and the lowest self-ignition temperature. As measurement samples, we used fish meal and crab shell powder which cause fire accident of container storages. The self-ignition temperature of fish meal is 178 °C and exothermic onset temperature (Ta) of DSC measurement is 57 °C. By contrast, Ta of crab shell powder is 72 °C. However, amount of heat generation of crab shell powder were increased in lower temperature region by adding water to the sample. These experimental results show the importance of calorimetric study for heat accumulation risk of such materials.