

消火薬剤の開発に関する研究

反応型消火薬剤(その1)

川 茂 隆*
堀之内 眺 平*

はじめに

最近の我国における消火器全体の伸び率は昭和44年を1.00とした場合48年は1.87倍となり、その普及率は防災意識の高揚に伴い上昇の気運にある。しかし、その内容をみるに特に粉末ABC消火器の生産量は抜群であり、昭和40年の出現以来短時期に消火器中の王座の位置を占めるに至り、昭和48年には91.6%と急上昇した。

これとは逆に水系統である、水、酸アルカリ、強化液、泡の各消火器は昭和44年の23%から4年後においては約7%と後退の一途を続け近年これら水系統は激減してきている。

このようにABC粉末の大巾な伸びについての理由は定かではないが、従来木質火災に不適とされた炭酸ナトリウムを主体としたドライケミカル消火剤に変わって、リン酸塩を主体としたABC粉末は燃焼物の表面に付着する効果があり、それによって膜を形成し、延焼を防止する特長から急伸したものと考えられる。

しかし木質火災には冷却効果を有する消火方法が、最も有効であることは周知のとおりである。

炭化の進行した木材などの深部火災の場合、ABC粉末では消火後短時間のうちに、再燃する危険性があるとの報告も一部なされている。

粉末消火器の激増と水系統消火器の激減という事態は、消火器の有効使用という観点から察するに、非常にアンバランスであり、火災の出火原の主因であるタバコ、マッチの不始末等と出火場所の一般住宅との組合せから見て一番有効な冷却、浸透消火を目的とする水系統の消火器が軽視され、再燃の危険性が大きい現今の粉末偏重の状態は、地震等の異常事態発生時において、消防隊のみによって満足いく消火活動が不可能な場合を考えると、重大な危険性を内蔵していると云

っても過言ではなからう。

アメリカを例にあげればABC粉末4.5kg以下のものについてはA火災(一般火災)用としては不適とされている。

以上のような観点から再度、水の冷却効果の認識をはかる意味で、各種消火器を再検討し、その結果今までとは全く異った、新しい消火薬剤の開発に着手したので以下報告する。

消火薬剤開発の着眼点

当研究室ではホスラリーと、増粘効果による水の冷却効果、付着性さらに、防燃的要素を持つ消火薬剤の可能性につき、調査研究を進めた。

従来不溶性物質を水に混入したもので、アメリカにおいて森林火災用として使用されたケースはあるが、固形物質を含有するため消火器等の容器に収納された場合、その比重差により沈降分離する。よって使用直前にならぬかの方法で混合攪拌という操作が必要となってくる。そのため長期間静止の状態にある消火器では、不意の事故に対して前記の操作を要求することは、その使用目的からして好ましくない。また纖維素等(例CMC)を溶解させ糊状としたもので、消火用として一部林野火災等に使用されているものもあるが、しかしCMC溶解液は既に特許権が確立されている。

ホスラリーの欠点である、沈降を防止する方法として消火器を操作する段階で、スラリー状物質を生成させる方法が、最も有効であるとの結論を得た。

基礎実験

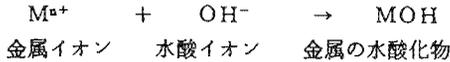
ある種の薬剤水溶液は、2種以上混合することにより沈澱物を生ずるものがある。

この物質は化学分析中の湿式分属法における手法でよく用いられる。この沈澱物を生成する薬剤および生成沈澱物の性状観察に着手した。

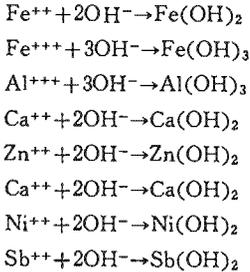
1 水酸化物の生成

* 第二研究室

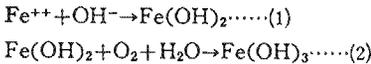
水溶性の金属塩溶液と水酸基との反応により、水酸化物を生成するもの。



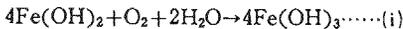
上記反応形態によりゼラチン状およびこれに近い泥状物質が確認されたものとしては、下記の通りであった。



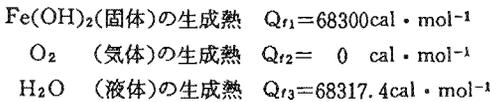
一例として鉄塩の反応についてみると、水溶性鉄塩溶液にアルカリ塩溶液を加えると瞬時に綿状の白色物質が生成し、数分後に、暗緑色→褐色→黒褐色と変化していく、この過程は次の反応によるものである。



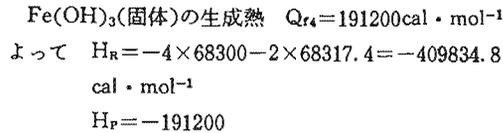
また上記の熱量計算は次のようになる。



反応系 (H_R)



生成系 (H_F)

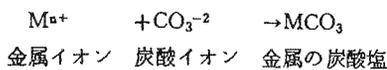


故に反応熱 $Q = -(H_F - H_R) = -218634.8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
よって(i)式は吸熱反応を示す。(H = -Q_rなる関係がある)

また燃焼物体に放射された水の比熱、蒸発熱等を考慮すれば、さらにその吸熱が多くなる。

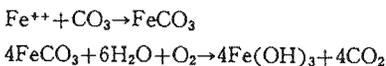
2 炭酸塩の生成

水酸化物と同様に水溶性金属塩溶液と炭酸イオンの反応により沈澱を生成するもの



金属塩としては水酸化物の生成の項で述べたような金属イオンが良好な結果を示した。

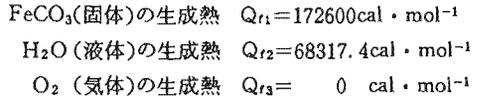
例として鉄イオンを上げれば



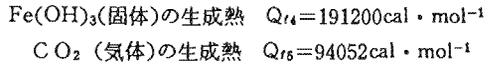
最終的には水酸化物と同様、水酸化第二鉄に変化するが、その生成過程が異ってくる。

上記反応の熱量計算は次のようになる。

反応系 (H_R)



生成系 (H_F)



よって $H_R = -4 \times 172600 - 6 \times 68317.4 = -1100304.4$
 $\text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H_F = -4 \times 191200 - 4 \times 94052 = -1141008$
 $\text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

故に反応熱 $Q = -(H_F - H_R) = 40703.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

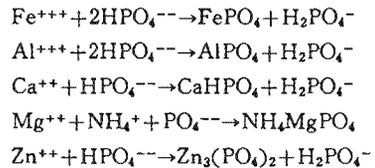
この反応形態は発熱反応であるが反応方程式で明らか如く、酸素の吸着と二酸化炭素の放出が行なわれる。よって燃焼に不可欠な支燃性の酸素の争奪と不燃性の二酸化炭素の放出は燃焼現象に対し、消火有利に作用するとみてさしつかえない。

このほか重炭酸塩についても同様のことがいえる。

3 リン酸塩の生成

リン酸は防炎性を有することから繊維製品の難燃化およびABC粉末として消火剤に使用されており、ある種の化合物は熱により重縮合してメタリン酸塩に変化し、ガラス状となって表面被膜を形成する性質があり、表面被膜となったものは物質の不燃化作用が現われる。

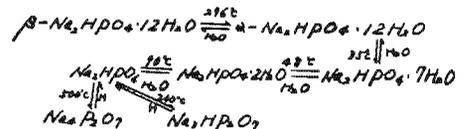
リン酸塩を生成するものとして

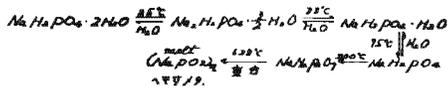


上記の反応ではいずれの金属のリン酸塩も熱に対して比較的安定であるが、有離の第一リン酸イオン(H₂PO₄⁻)を生成する。このイオンと熱に不安定な物質を結びつければ防燃効果の増強ははかれるものと解される。

熱的変態の例を示せば次のとおりである。

Na₂HPO₄ の熱的変態





以上述べた薬剤の組合せは消火剤として、使用できると見当をつけ、沈澱物生成を目的としたテーブルテストで良好な結果を得たもののみである。しかしこの方法は化学反応の利用という観点から各薬剤の濃度、pHおよびその混合方式により、反応沈澱物の生成が大きく左右される。

消火能力の測定実験

本研究では付着性を目的とし消火能力の向上策から反応系により、生成した泥性物質の究明をはかってきたものであるが、目的が消火という事実である以上、実際の消火能力をは握する必要があることはいうまでもない。しかし本テーブルテストにおいて有効な沈澱物が確認されたものは、多岐にわたっているため、次の三つの反応系について実験を行った。

1 実験条件

(1) 反応供試液の製造

ア. 第二リン酸ソーダ反応条件



リン酸85wt% 苛性ソーダ48% (市販品)

反応終点 pH9.0 液濃度10w/v%

イ. 塩化マグネシウム (MgCl₂)

市販品フレーク状塩化マグネシウム6水塩を水に溶解して10w/v%とした。

ウ. 塩化アルミニウム (AlCl₃)

市販無水塩化アルミニウム粉末を水に溶解して10w/v%とした。

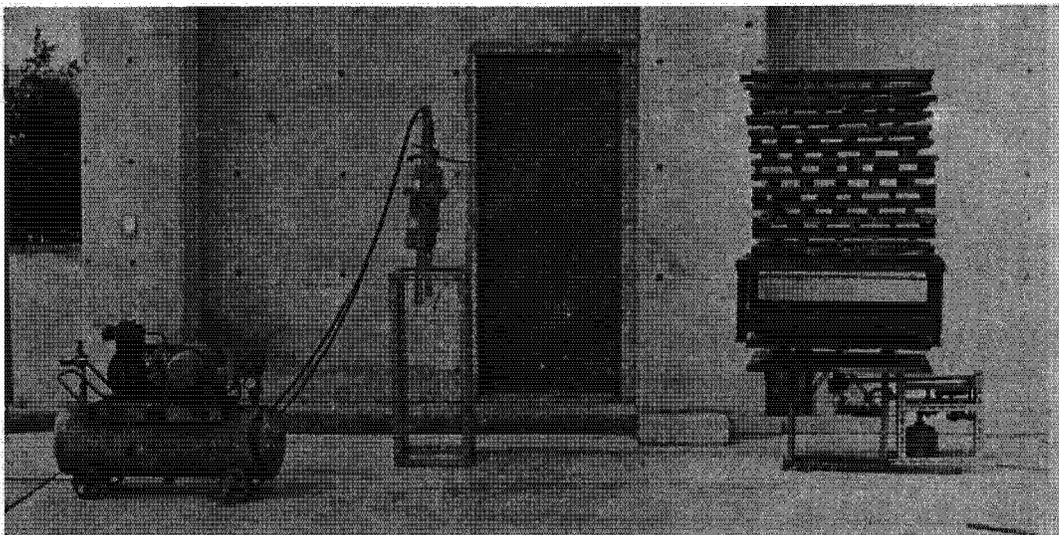
エ. 塩化第二鉄 (FeCl₃)

市販塩化第二鉄 (ポーメ) 45°を希釈して10w/v%とした。

2 実験要領

実験は前記(ア-イ)(ア-ウ)(ア-エ)それぞれ(MP, AP, FPの仮称)の組合せにより消火能力と付着性について試験を実施した。実験概要は写真1に示す。

写真1 消火実験装置



コンプレッサー

混合噴射装置

回転装置と燃料

(1) 混合噴射装置

市販の消火器2本を銅パイプで連結し、コンプレッサーを用いて一定空気圧として、2液を同時噴射する。

装置は写真2, 3に示す。

(2) 消火用燃料 (木材クリーブ)

消火燃料は自治省令第27号「消火器の技術上の規格

を定める省令」にもとづく能力単位の測定に定めるA火災用第二模型を使用した。また当該消火方法は木材が一定燃焼後に消火作業者が燃料から1m離れた位置で周囲を回りながら、消火器の操作を行うものである。

従ってこの方法では消火作業者の熟練度により、その消火能力は大きく左右されるものと思われる。

混合噴射装置

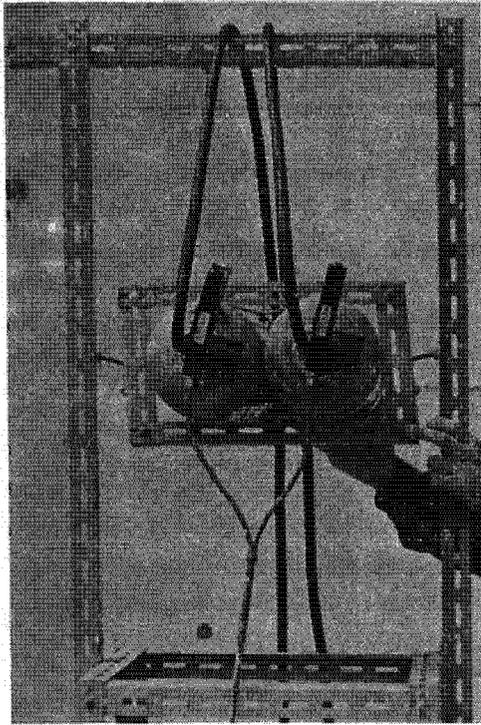


写真2

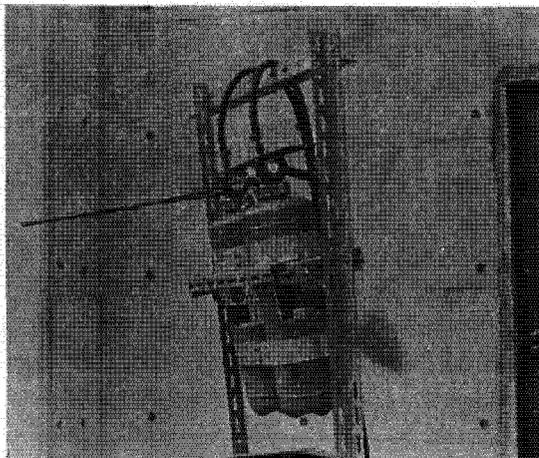


写真3

よって本実験では、これらの技術的要因を排除する目的で、消火剤噴射装置を固定し、上下運動のみとし、燃料側を回転方式（1回転15秒）とした。

(3) 実験方法

前記(1), (2)を用いて2本の消火器に各々10%に調整された薬液を充真し、6 kg/cm²の圧力により、反応泥性物質を放射する。燃料（木材クリブ）の燃焼は省令で定める方法を遵守し、薬剤放射時間は15秒間で燃料

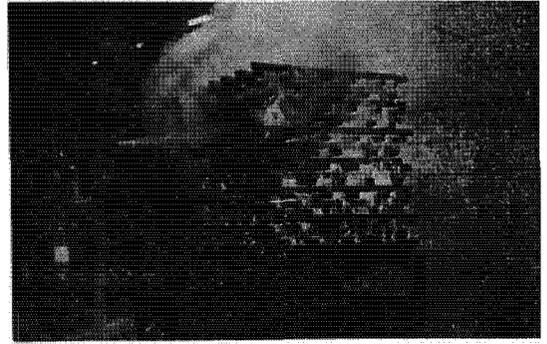


写真4 消火実験風景

1回転とした。

3. 実験結果

前記組合せ（ア-イ）（ア-ウ）（ア-エ）により消火性能試験を行った。結果は第1表に示す。

第1表 各種薬剤による消火試験

消火薬剤	消火時間	再燃時間
水	15 秒	50 秒
M P	15 "	再燃なし
A P	15 "	再燃なし
F P	15 "	再燃なし

生成泥状物質付着実験

1 実験要領

消火能力測定実験で用いた混合噴射装置を使用し、2 m離れた位置にベニヤ板を垂直に立て、薬液を15秒間噴射した。噴射2分後計量器にて重量を測定し、付着率を測定した。

2 実験結果

付着率測定結果は第2表に示す。

第2表 消火薬剤の付着率

消火薬剤	付着率
水	2.2wt%
M P	69.5 "
A P	28.4 "
F P	44.8 "

各試験は3回実施し、付着率はその平均とした。なお、噴射圧力は6 kg/cm²であるため相当量が飛散しているが飛散物については除外した。

なお付着状況は写真4, 5, 6に示す。

写真4 MPの付着状況

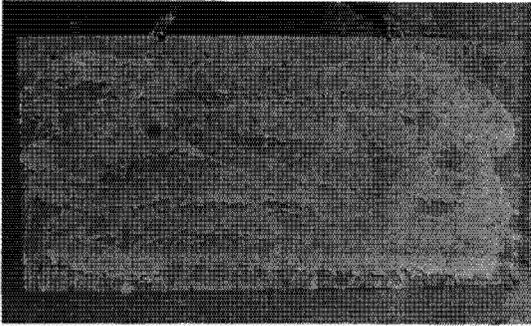


写真5 APの付着状況

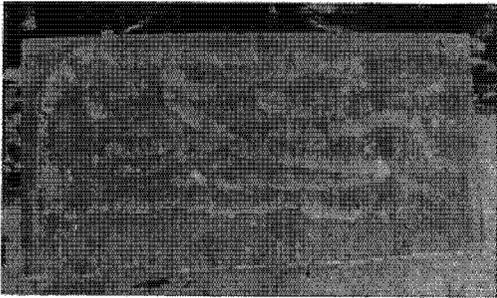
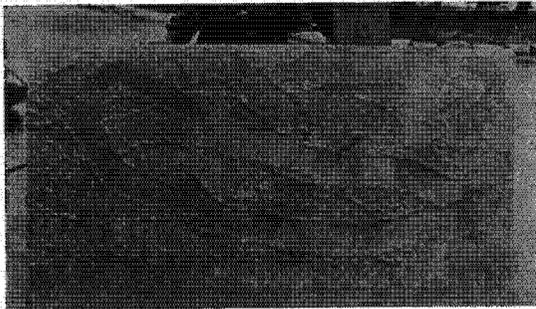


写真6 FPの付着状況



なお生成泥状物質のpHは第3表に示すとおりである。

第3表 泥性物のpH

消火薬剤		泥性物pH
M	P	6.01
A	P	2.73
F	P	3.20

考 察

本研究は冒頭に述べたように増粘作用を有する物質を使用することにより、燃焼物体を被覆し、かつ付着

効果を増進させ、水の有効利用を目的としたものである。粘着性液体の使用は、単に水のみ放射に比べ、消火活動を有利に導くであろうとの考えは古くから消防関係者間では定着し、また提言されてきた。しかし過去において研究された粘着性液体は、合成糊料、あるいは天然糊料のような有機物の混入による単なる増粘効果による付着性のみを強調したものに限定されていた。

本研究ではさらに消火性薬剤の添加による抑制作用を有する物質の究明に全力を傾注した。

まず従来の糊料および薬剤添加による方法が、最も簡便ではあるが、消火器等に充填する場合、高粘度および腐敗等各種の弊害を生ずるため、本研究では糊料を一切使用せず、無機薬品の化学反応時に生成する沈澱物の増粘効果を利用したもので、消火作用があるといわれている、リン酸イオン、水酸イオン、炭酸イオンを含む水溶液中に金属塩水溶液を混入することにより、水に不溶な物質を生成させ、泥状物として吐き出させることにある。この生成物と水の懸濁液は固形燃焼物の表面に泥性と化して付着する。このことは水による冷却効果としての熱容量低下により表面の燃焼炎を抑えるとともに、ゲル化状となった水、不溶性物質の混合物が、燃焼物体表面へ層状となって被覆することによって、酸素との遮断による窒息効果と、薬剤の持つ負触媒効果を発揮し消火の三要素を長時間持続させることができる。

例えば炭化度合の進行した木材および立体構造物等については特に顕著な効果を発揮すると思われる。

消火性能試験を実施した3種についても、約4ℓの使用量でA-2単位の模型を充分消火でき、再燃性が認められないことから、かなりの自信を得た。

反応生成物の付着性についてはリン酸マグネシウム、リン酸鉄、リン酸アルミニウムの順であったが、この付着性は反応物の粘性が大きな要因となってくる。

この粘性を左右する要因として、反応生成時の温度pH、濃度、反応モル比および混合方式等が考えられる。

なぜなら本生成物は本来非粘着性結晶の集合体で糊料とは異ったものであるが、反応による結晶生成時に特異な流体を形成するものである。よって結晶が針状であるか、綿状であるか等の形態および粒子の大きさ、結晶水、付着水の包含により種々変化するものと考えられる。ちなみに生成粘着物をビーカーに取り攪拌を加えると、その粘性は著しく低下してくる。このことは外力により刻々変化をきたす変体的塑性流動を示す液体といえよう。よって物理的作用による正確な粘度の測定は困難である。

また生成物の pH を測定したところ、生成物の pH が高いものほど粘性が良好であった。

おわりに

本消火剤は従来の消火薬剤にない、消火の三要素を併せもつ薬剤の開発を目的としたものであるが、研究に着手してまだ日も浅く、消火能力テストも三種類の

みに止った。しかし基礎実験で述べたように使用可能となった薬剤の組合せは多々存在するため、これらの消火能力を検討するとともに、二液の混合方式をとっているため現在市場に出ている消火器を即使用することは不可能である。これらを含め、より有効な薬剤開発を進めるとともに、実用化への方策を推進していく所存である。