

空中散布用消火剤の研究

加 藤 勝 文*
川 茂 隆*
伏 見 英*

1. は し が き

従来の消防においては、水が最も安価な消火剤として長年使用されていたが、消防の科学化にともない、各種の化学消火剤が普及してきた。

又消防設備の機械化とともに、地上からの消火だけでなく立体的な消火方法がとられるようになり、航空機を使用した空中消火も、未来の消防戦術として検討されている。しかし航空機は積載量に限界があるため、これに使用する消火剤は少量で、より大きな消火効果を発揮することが要求される。

その薬剤には、重炭酸塩類あるいは磷酸アンモニウムが山林火災用として一部テストされているがまだ試験段階を出ない。

又空中消火の対称も、現在言われている山林火災など僻地火災だけでなく、木造家屋密集地帯など市街地火災にも応用できると思われる。

この現状から、これらの要請に答えるため、第一段階として各種薬剤の基礎的な実験を開始した。以下こ

の実験の方法と結果について報告する。

2. 実 験 方 法

実験は基礎的段階として、薬品処理した可燃物の熱変化を調べるための示差熱天秤による分析と、各薬品の燃焼抑制効果をみるための燃焼試験にわけた。

(1) 示差熱天秤による分析

ア 試料

試験材料として、ツガ材を鋸で引いた10メッシュ以上のおが屑を使用し、薬品は磷酸塩類、重炭酸塩類、塩化物などの無機塩の外に、新しいところみとして数種の有機塩を含む計20種類の市販の試薬を使用した。

使用した薬品の一覧を第1表に記載する。

試料の調整は、各試薬を各々水で5、10、15、20 wt%に溶解してこの水溶液中におが屑を30分間浸漬し、炉過後50°Cの恒温槽中で24時間乾燥して、塩化カルシウム入りデシケーター中で使用まで保管する。

第1表 使用薬品一覧表

試 薬 名	化 学 式	分 子 量	溶 解 度	比 重
メ タ リ ン 酸	HPO_3	79.98	∞	2.200
磷 酸 二 水 素 アン モ ニ ウ ム	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115.03	22.7 ⁰	1.803
磷 酸 水 素 二 アン モ ニ ウ ム	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132.06	42.9 ⁰	1.619
磷 酸 水 素 二 カ リ ウ ム	K_2HPO_4	174.18	159 ²⁰	
磷 酸 水 素 アン モ ニ ウ ム ナ ト リ ウ ム	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	209.07	16.7	1.574
磷 酸 ナ ト リ ウ ム	Na_3PO_4	380.12	28.3 ¹⁵	1.62
炭 酸 水 素 カ リ ウ ム	KHCO_3	100.12	22.4 ⁰	2.17
炭 酸 水 素 ナ ト リ ウ ム	NaHCO_3	84.01	9.4 ²⁵	2.20
炭 酸 水 素 アン モ ニ ウ ム	NH_4HCO_3	79.06	19.9 ²⁵	1.573

* 第二研究室

試薬名	化学式	分子量	溶解度	比重
炭酸カリウム	K_2CO_3	138.21	105.5°	2.428
塩化カリウム	KCl	74.56	27.6°	1.99
塩化マグネシウム	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.3	281°	1.507
塩化バリウム	$BaCl_2$	208.25	31°	3.856
塩化アンモニウム	NH_4Cl	53.49	24.9°	1.53
塩化ナトリウム	NaCl	58.44	35.7°	2.16
酢酸ナトリウム	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	136.08	36.3°	1.444
酢酸アンモニウム	CH_3COONH_4	77.08	148°	1.171
修酸ナトリウム	$C_2O_4Na_4$	134	3.4 ²⁰	2.34
修酸カリウム	$C_2O_4K_2 \cdot H_2O$	184.24	28.7°	2.127
修酸アンモニウム	$C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$	142.11	4.4 ²⁰	1.500

イ 分析

調整した試料10mgをφ5mm、深さ2.5mmのアルミ製カプセルに入れ、標準試料に $\alpha-Al_2O_3$ を使用して分析器にセットし、昇温速度20°C/min、DTA感度100~250 μ v、TGA感度20mg、雰囲気は1気圧の空気で試料の熱分解にともなう示差熱曲線(DTA)、および加熱減量曲線(TGA)を求めた。なおDTA感度は試料の発熱量に対応して100 μ v、および250 μ vのいずれかを採用した。

(2) 燃焼抑制効果の測定

ア 試料

試験材料は、厚さ2.7mmのラワン製合板を20×10cmに切断し、計量して使用する。

薬品は第1表に記載した試薬を、各々5、10、15、20wt%の水溶液に調整し、これに前記合板を5分間浸漬する。取出した後1分間水切りをして試薬の吸着量を測定し、直ちに燃焼試験をおこなう。

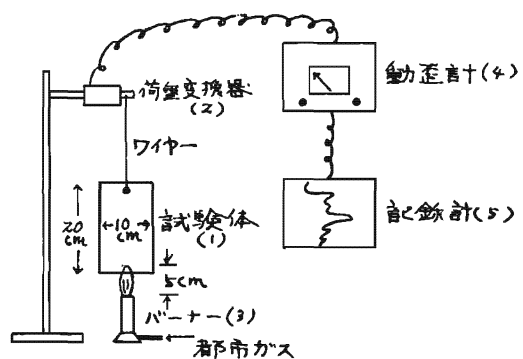
イ 燃焼試験

測定に使用した装置の概略は第1図に記載したとおりである。

試験は、薬液に浸漬した試験体(1)を容量100grの荷重変換器(2)に吊下げ、下部からブensen灯(3)を使用した一次空気だけの長さ5cmの都市ガス炎で1分間接炎加熱し、1分後に加熱炎を取去り、以後は試験体の自由燃焼にまかせる。合板の燃焼量は、時間の経過とともに減量として荷重変換器から動歪計(4)へて記録計(5)に記録されるが、同時に燃焼状況も観察する。

燃焼は原則として試験体が上部え燃え抜けるまでとしたが、途中で消炎して燃焼が拡大しないものはその時点で終了とした。

第1図 燃焼試験装置



3. 実験結果と考察

(1) 示差熱天秤による分析

実験の結果を第2~5図に示した。これはおが屑を浸漬した薬品ごとに加熱減量および熱収支の曲線をまとめたものである。

実験は、5、10、15、20%の各濃度ごとに実施したが、薬品の濃度差からみて熱変化の差が少ないものはグラフを省略した。

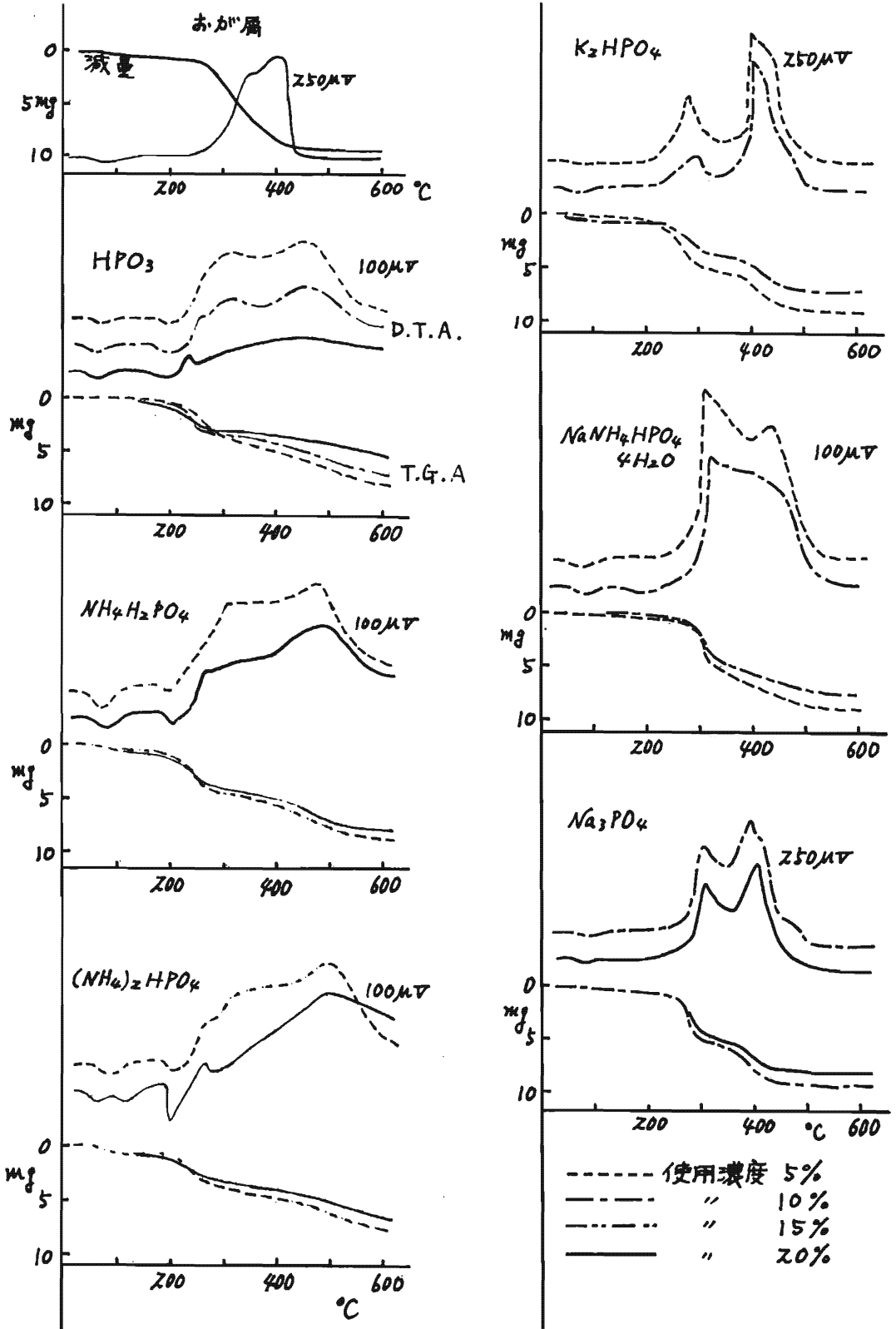
以下各試薬ごとに結果をまとめると、

磷酸塩類

磷酸アンモニウムなど実験に使用した磷酸塩類6種類の分析結果を比較すると、第2図にみられるようにいずれも200~300°Cの温度で分解発熱を始めることがわかる。しかし分解開始温度は使用する薬剤によって差があり、熱分解の型も二つに大別される。

すなわち磷酸水素二カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸

第2図 燐酸塩示差熱曲線



水素アンモニウムナトリウムで処理したおが屑は、250°Cから300°Cで急激に発熱分解を起し、特に磷酸水素二カリウムと磷酸ナトリウムは発熱のピークが各々300°Cと400°C附近の二つにみられる。このうち二段目の発熱は、一次の分解残渣の再酸化によるものと思われる。又当然のことながら、発熱性に対応して試料の分解減量も二段階に分れている。

この曲線から燃焼性との関係を考えて、熱分解にともなう可燃ガスの発生速度が大きいほど着火し易いわけだから、熱分解による発熱曲線の勾配が大きいほど燃え易いことになり、前記の薬品は消火剤として効果的でないといえる。

磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素二アンモニウムメタリン酸で処理したおが屑は、熱分解による発熱は前記のものと比較して緩慢であるが、末処理のおが屑に比べると低温度から開始されている。これは、このような薬剤を加えることにより、薬剤の効果で木材の分解過程を異質化し、木材を分解し易くして温度の低いうちから徐々に可燃ガスあるいは薬品の分解ガスの放出が始まるためと思われる。その結果は急激な分解を抑制するとともに、可燃性混合気を発生してもそれが発火温度に達するころには、熱分解の主体を終るか、又は可燃性ガスの発生を抑制しながら高温度まで徐々に分解を継続するようになる。これらの傾向を示すものは、燃焼を抑制する効果がすぐれているといえるが、磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素二アンモニウム、メタリン酸がこれに該当する。又この熱分解方式では、高温度でも残量が多くなることが測定された。

示差熱曲線、あるいは減量曲線から処理薬剤の使用濃度と消火効果の関係を考えると、磷酸水素二カリウム、磷酸水素アンモニウムナトリウムは、5%と10%の場合に差を生じるが、10%以上15、20%と使用濃度を高めてもほとんど変化がなく効果は同じである。

メタリン酸、磷酸ナトリウムは、5%から20%までわずかながら効果を増す傾向にあり、メタリン酸は20%においてはかなりの効果が期待できる。

磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素二アンモニウムは、共に熱分解曲線が、5、10%、および15、20%の二つのグループに分けられる。このことは、磷酸アンモニウムの添加量が15%以上であれば、20%とその性能に大差がないことになる。

重炭酸塩類

炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウムの3種で処理したおが屑の示差熱及び分解減量曲線を第3図に示すが、このうち炭酸アンモニウムは、薬剤使用量を20%まで増加しても、発熱量、分解減量ともに大きく、効果はほとんどみられない。

これは、炭酸水素アンモニウムが加熱されると、35~60°CでCO₂、NH₃、H₂Oに分解し、完全に気化してしまい、木材に浸透して消火作用をすることがないためと考えられる。

炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムは、共に薬剤の使用濃度が高くなるほど熱分解量も少なくなり、特に炭酸水素カリウムは、20%で良好な結果を得た。

炭酸水素ナトリウムは水に対する溶解度が25°Cで9.4%であるから、これ以上添加することはできないが、9.5%の濃度で炭酸水素カリウム同様良好な結果を示している。

なお、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムは共に薬剤使用量5%の場合、430~440°Cで急激な発熱を呈しているが、これは一次の分解残渣が無炎着火したものであると思われる。使用薬剤量が10%以上になると、薬剤効果でこの発熱が抑制される。

炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムは、加熱されると分解してCO₂とH₂Oを発生し、それぞれ200°Cと270°Cで炭酸カリウムと炭酸ナトリウムになるから、発生したCO₂とH₂Oによる燃焼抑制効果も期待されるが、消火の主体は分解生成物の炭酸カリウムあるいは炭酸ナトリウム独自の効果と考えるべきである。

そこで、炭酸カリウムで処理したおが屑の示差熱分析をおこなった。結果は第3図に示すが、予期したとおり非常に良好で、熱分解曲線は当然炭酸水素カリウムに類似するが、発熱、減量曲線から判断して、炭酸水素カリウム以上に熱に対する安定性を示すものと思われる。

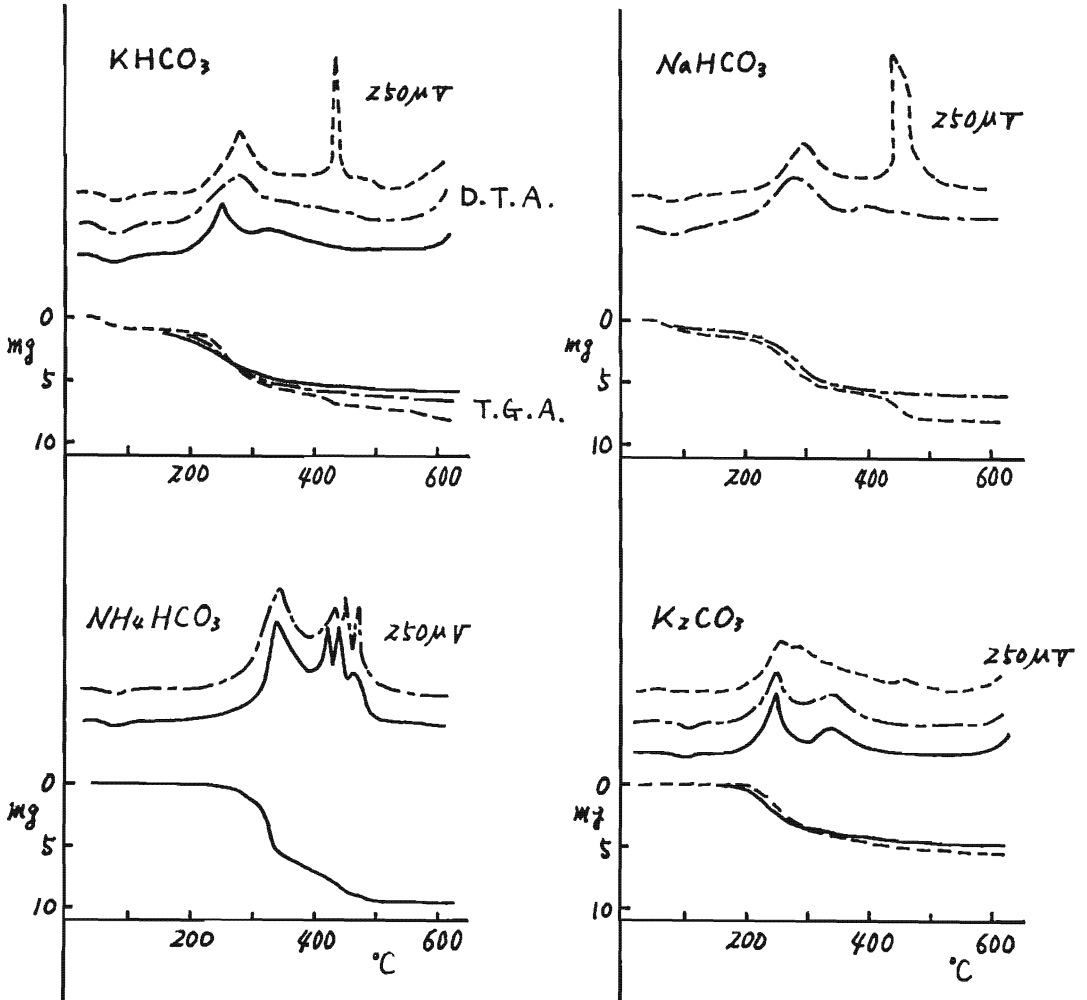
炭酸カリウムの使用濃度と耐熱性の関係は、5%ですでに他に比較して発熱量も小さいが、10%になるとさらに安定してくる。又10%と20%の間には発熱曲線に若干の差が生じる程度で、減量曲線はほぼ完全に一致し、全体として大差ない。

炭酸水素カリウム、炭酸カリウムは共に600°C附近から発熱がみられるが、今回の実験にはアルミカプセルを使用したため、それ以上の高温を維持することが不可能で、現象を確認することができなかったから、次の機会に検討したい。

塩化物

塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウムの3種で処理したおが屑の、示差熱及び分解減量曲線を第4図に示すが、これら3種の中では塩化カリウムの20%で処理したものがわずかに効果を示した以外は、薬品の使用濃度に関係なく期待したほどの効果は得られなかった。

第3図 重炭酸塩示差熱曲線



有機塩

従来消火剤関係には、無機塩が使用されて有機塩はほとんど返り見られなかったが、種々検討の結果次のような理由から実験をこころみた。

すなわち酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、修酸カリウム、修酸アンモニウムなど有機塩の融点是比较的低く、かつ低温度で分解し、発生する H_2O 、 CO_2 の燃焼抑制作用の他に、K, Na, NH_4 が繊維質に作用して酸化燃焼に対して負の触媒作用を呈し、抑制効果を発揮するものと考えられる。そこで上記4種について実験をおこなった。その結果は第5図に示す。

これらのうち、酢酸アンモニウムと修酸アンモニウムの、共にアンモニウムを含むものは処理濃度に関係なくみるべき効果は得られなかった。

一方、酢酸ナトリウム、修酸カリウムのうち、前者は

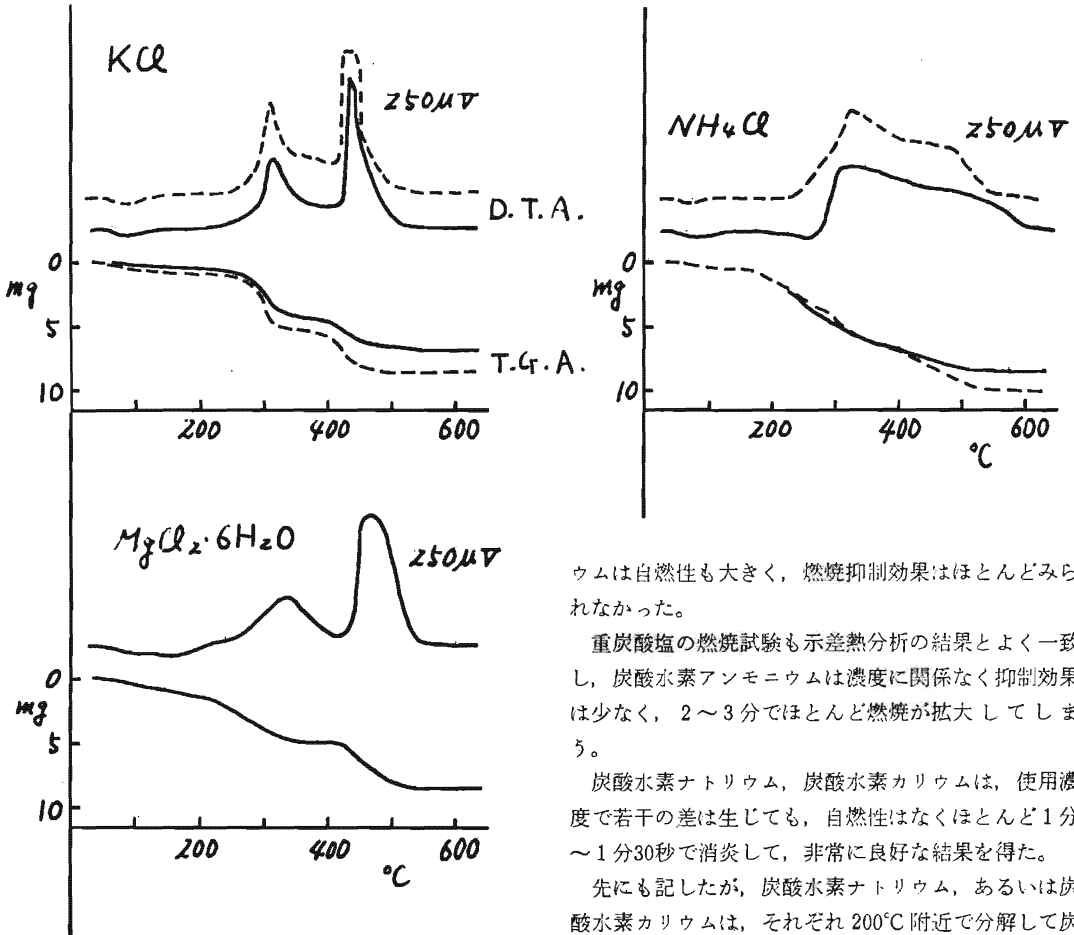
5%の使用濃度では2次、3次の分解を起して大きな発熱性を示すが、両者共10%以上から分解発熱が抑制され、消火効果を発揮するものと思われる。なお10%以上20%まで増加してもさしたる変化はなく、減量曲線も10%と20%では完全に一致してしまう。しかし、これらの有機塩はそれ自体に燃焼性があるため、添加量が多くなると発熱傾向を示すようになると思われるが、今回の実験ではその濃度を究明することはできなかった。

(2) 燃焼抑制効果の測定

木材の熱分解に及ぼす薬品の影響は前記した示差熱分析で明らかにし、ここでは薬品が木材の燃焼に及ぼす抑制効果を検討するため、合板を燃焼させて実験した。

実験は、合板自体の燃焼性と、合板を水に浸漬した

第4図 塩化物示差熱曲線



もの、および薬品の各濃度別水溶液に浸漬したものの燃焼性を比較する方法でおこなった。この結果を第2表に示す。

この表は合板浸漬に使用した薬品の濃度別に、着火後の経過時間と燃焼量を重量%で記載したもので、実験の結果、効果の期待できないものは一部省略した。

この結果を前述した示差熱天秤の分析結果と比較検討すると、磷酸塩類では、磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素二アンモニウムが示差熱分析のデータともよく一致して良好な燃焼抑制効果を示しており、これの10%あるいは15%以上の濃度の溶液に浸漬した合板は、燃焼量、自然性とも非常に小さく、古くから防炎剤などに使用されていたが、この実験でもその効果は発揮された。

その他の磷酸塩では、磷酸ナトリウムの15%液に燃焼抑制効果がみられたが、示差熱分析で良好な結果を得たメタリン酸、および磷酸水素ナトリウムアンモニ

ウムは自然性も大きく、燃焼抑制効果はほとんどみられなかった。

重碳酸塩の燃焼試験も示差熱分析の結果とよく一致し、炭酸水素アンモニウムは濃度に関係なく抑制効果は少なく、2~3分でほとんど燃焼が拡大してしまう。

炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムは、使用濃度で若干の差は生じて、自然性はなくほとんど1分~1分30秒で消炎して、非常に良好な結果を得た。

先にも記したが、炭酸水素ナトリウム、あるいは炭酸水素カリウムは、それぞれ200°C付近で分解して炭酸ナトリウムと炭酸カリウムになるから、その燃焼抑制作用は炭酸ナトリウム、あるいは炭酸カリウムの効果と考えるべきであるので、炭酸カリウムを使用して試験したが、結果は5%溶液ですでに自然性がなく、予想したとおり良好な結果であった。

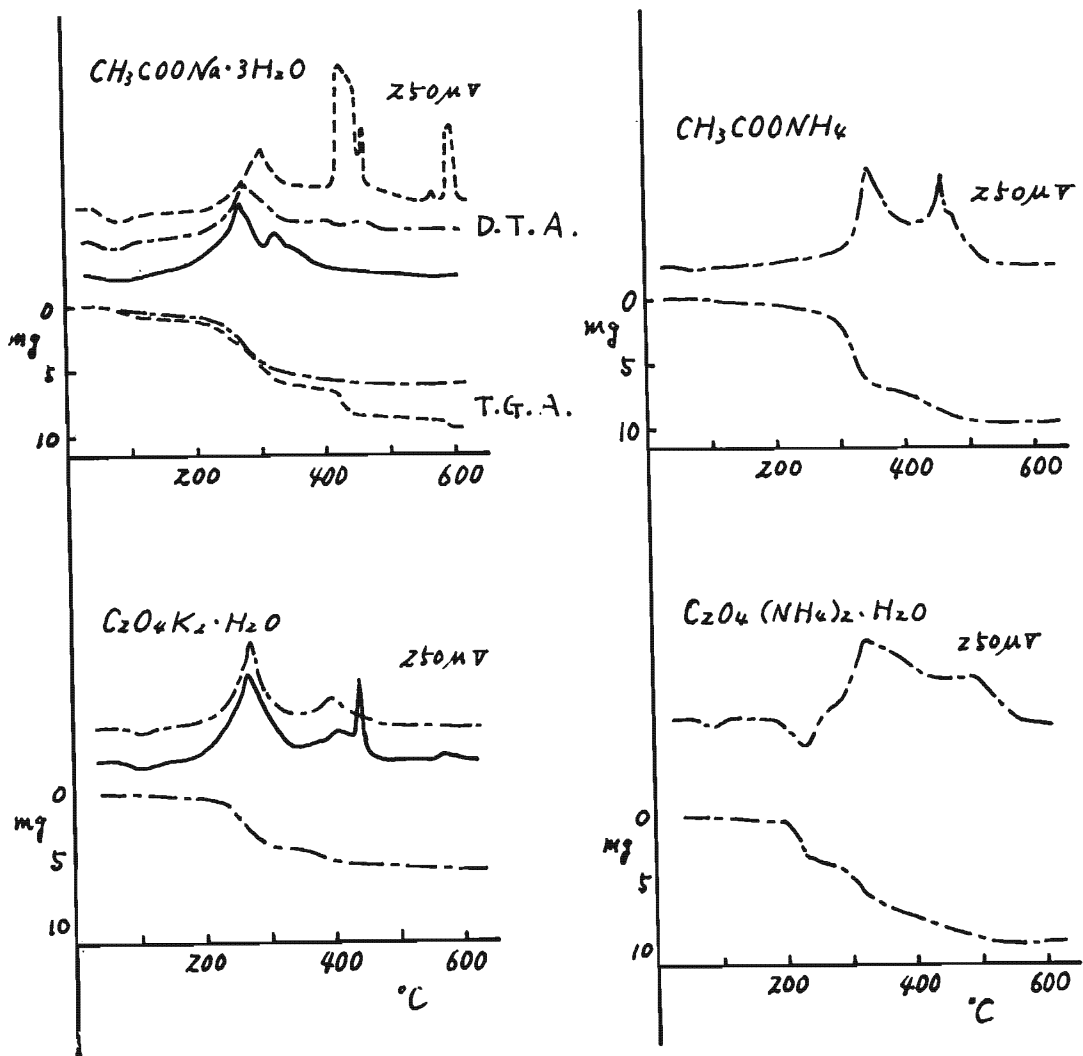
塩化物では、塩化カリウムの10%と20%溶液の場合に燃焼抑制効果がみられるが、それ以外の塩化物はすべて燃焼性が大きく、みるべき効果はなかった。

なお塩化ナトリウムの15%と塩化カリウムの5%液で処理したものが前後の関係からみて不合理なデータであったが、これは実験誤差によるものと思われる。

有機塩では、酢酸ナトリウムの5%液で処理したものが層が前述のとおり、示差熱分析で大きな発熱性を示したため抑制作用が危うされたが、試験の結果自己消炎性はないが、燃焼量は4分後に8.5%と比較的小さかった。さらに10%液に浸漬したものは、接炎しても炭化するのみで燃焼性はみられず、減量も約2%と磷酸アンモンなどよりすぐれた効果を発揮した。

酢酸アンモニウムは、示差熱分析の結果からも推奨

第5図 有機塩示差熱曲線



されるとおり、20%の液を使用してもほとんど効果はみられない。

修酸カリウムは、5%濃度の液では特記すべき効果

は発揮されないが、10%になると自然性がなくなり、燃焼量もわずかに2%と非常に大きな抑制効果を発揮する。

第2表 燃 焼 試 験 結 果

薬 剂 名 分 子 式	濃 度(%)	付着量(g)	減 量 (%)		
			1 分	2 分	3 分
合 板	—	—	9.0	4.3	∞
水	—	—	3.3	18.5	35.5
メ タ リ ン 酸 HPO ₃	5	—	7.0	22.6	30.8
	10	3.0	4.1	15.9	29.8
	15	2.5	3.2	14.5	27.4
	20	2.5	2.6	12.3	27.3

薬 剂 名 分 子 式	濃 度(%)	付着量(g)	減 量 (%)		
			1 分	2 分	3 分
磷酸 = 水素アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5	—	3.9	1'45" 10.2	
	10	—	3.5		
	15	2.0	1.9		
	20	—	1.9		
磷酸水素 = アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	5	3.0	4.0	9.9	
	15	3.0	4.0	9.9	
	20	—	1.5		
磷酸水素 = カリウム K_2HPO_4	5	2.0	2.0	16.6	25.7
	10	2.0	1.8	14.2	26.2
磷酸水素アンモニウムナトリウム $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	1.6	4.7	19.4	30.8
	15	2.7	5.0	18.1	26.3
磷酸 ナ ト リ ウ ム Na_3PO_4	5	3.5	2.4	9.3	18.7
	10	3.5	1.5	7.5	18.2
	15	3.5	1.4		
炭酸水素カリウム KHCO_3	5	—	4.5	9.3	
	20	2.1	3.0		
炭酸水素ナトリウム NaHCO_3	5	2.4	6.8		
	10	2.2	4.4		
炭酸水素アンモニウム NH_4HCO_3	5	2.4	4.7	19.7	32.2
	10	2.7	4.7	19.1	31.2
炭酸カリウム K_2CO_3	5	2.6	1.8		
	10	3.2	2.2		
	20	2.3	1.8		
塩化カリウム KCl	5	—	2.7	11.0	22.0
	10	1.9	5.5		
	20	1.9	2.0		
塩化マグネシウム $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	1.5	8.3	26.8	38.9
	20	1.6	6.7	23.3	33.3
塩化バリウム BaCl_2	5	—	5.3	18.6	33.6
	10	2.1	5.6	32.6	∞
塩化アンモニウム NH_4Cl	10	1.9	3.0	14.9	29.8
	20	2.0	2.4	13.6	30.7
塩化ナトリウム NaCl	5	2.1	6.0	20.1	26.5

薬 剤 名 分 子 式	濃 度(%)	付着量(g)	減 量 (%)		
			1 分	2 分	3 分
塩 化 ナ ト リ ウ ム NaCl	10	2.0	3.8	13.8	22.0
	15	2.1	5.4	21.4	27.5
	20	1.9	3.8	14.2	2'45" 21.6
酢 酸 ナ ト リ ウ ム CH ₃ COONa · 3H ₂ O	5	2.4	3.4	5.9	7.8
	10	1.8	4.2		
	20	—	1.9		
酢 酸 ア ン モ ニ ウ ム CH ₃ COONH ₄	5	2.3	3.3	15.5	31.3
	20	2.3	4.4	17.1	23.2
酢 酸 ナ ト リ ウ ム C ₂ O ₄ Na ₂	5	2.3	7.4	23.6	35.9
修 酸 カ リ ウ ム C ₂ O ₄ K ₂ · H ₂ O	5	1.4	3.8	16.7	1'45" 21.8
	10	1.5	1.9		

上表の空欄は燃焼継続なし

4. お わ り

この実験は、航空機を使用した空中散布用消火剤として進めているもので、今回は各種の塩類が木材の燃焼性に及ぼす影響についてテストした。まだ基礎段階

を出ないが、今後この結果をもとに、さらに実験を重ね規模を拡大すると共に、空中からの散布を効果的にするため、薬剤に添加剤を加えるなどの研究も進めていきたい。