

消火剤の開発に関する研究

川 茂 隆*
 伏 見 英*
 田 中 義 昭*

はじめに

前回、研究所報9号において、塩類水溶液の消火、防炎効果について小規模な模型クリップ消火実験等を試み、その結果から臭化塩、有機酸塩を主成分とした消火液の有効性を確認したところであるが、今回これらの水溶液の木質に対する延焼防止効果、熱的挙動、消火性能等実験を実施したので報告する。

延焼防止効果の確認

一旦着炎した木質が、塩類水溶液をあらかじめ附着させることにより、木質の燃焼速度を遅らせる効果を

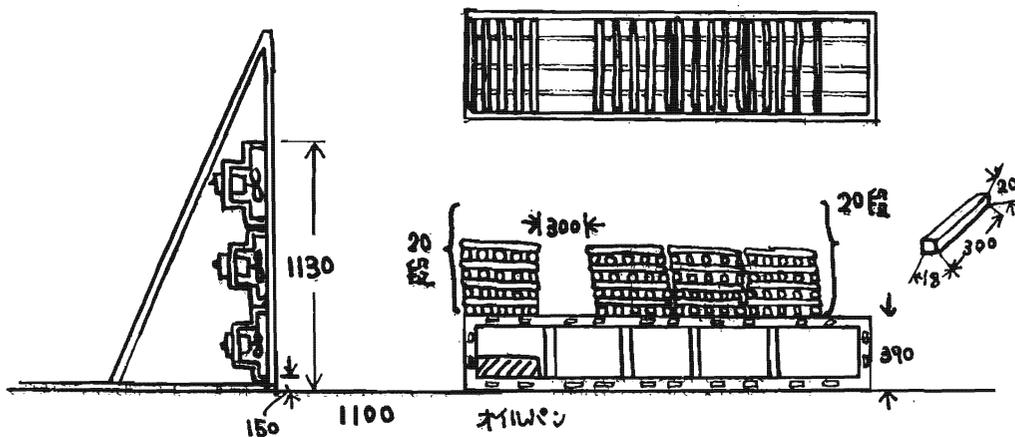
の間隔を30cm離し、第2, 3, 4模型は接近させ、横方向に並べた。この模型に各塩類水溶液を噴霧器により均一に散布する。

(2) 燃焼試験

試験は前記燃焼材料を用いて、第1図に示す方法にて実施した。

まず、第1模型直下にオイルパン(30×30×5cm)を置き、水を張つた中へガソリンを助燃剤として300cc注入、点火する。

この方法で燃焼させると、オイルパン直上の模型は約3分にて燃焼の最盛期に入るため、点火3分後に燃焼模型を風上として、毎秒5mの風速を与え、第2、



第1図 実験概要図

確認するため、二つの方法について実験を行なった。

1 実験その1

木質に一定量の塩類水溶液を散布し、点火後一定風量を送り、風下への延焼速度を観測した。

(1) 燃焼材料

長さ30cm、巾18×20mmの杉材を5本並び、20段積の模型を4組作り、第1模型は点火用とし、第2模型と

3, 4模型へと順次燃焼が移行する時間を測定した。

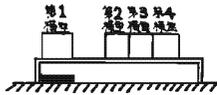
(3) 結果

散布量は各薬剤水溶液とも2ℓとし、濃度は単品にあつては20wt%、2種混合にあつては10wt%の等量混合とした。

また、薬剤散布作業は個人差をさける意味で、すべて同一人があつた。

その結果は第1表および第2図に示す。

* 第二研究室



第1模型から第2模型に延焼... ○
 第2模型から第3模型に延焼... △
 第3模型から第4模型に延焼... □
 第1模型が倒れた時... ×
 第2模型が倒れた時... ⊗

スルファミン酸アンモニウム				○	×		△		⊗		□
リン酸2アンモニウム				○			×	(傾倒)			
臭化カリウム+酢酸カリウム				○	×			△	⊗		□
臭化ナトリウム+酢酸カリウム				○	×			△	⊗		□
臭化カリウム+酢酸ナトリウム				○				×			
臭化ナトリウム+酢酸ナトリウム				○	×				△		⊗
酢酸カリウム+炭酸ナトリウム				○			×		△		⊗
酢酸ナトリウム+炭酸ナトリウム				×	○				⊗△		□
臭化カリウム+炭酸ナトリウム				○					×		
臭化ナトリウム+炭酸ナトリウム				○	×				△		⊗
酢酸カリウム				○	×				△		⊗
酢酸ナトリウム				○	×				△		⊗
臭化カリウム				○	×				△		⊗
臭化ナトリウム				○	×				△		⊗
水				○	×		△		⊗		□
模型のみ	○				×		△				□

(点火) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12分
 (送風開始) 1 2 3 4 5

第1表 各模型への着炎時間

第2図

薬剤名 20wt%	第1→2	第2→3	第3→4
スルファミン酸アンモニウム	15秒	2分50秒	5分40秒
リン酸2水素アンモニウム	16秒	消炎	
臭化カリウム+酢酸カリウム	15秒	3分15秒	6分30秒
臭化ナトリウム+酢酸カリウム	30秒	3分0秒	6分30秒
臭化カリウム+酢酸カリウム	20秒	消炎	
臭化カリウム+酢酸ナトリウム	35秒	4分20秒	8秒0分
酢酸カリウム+炭酸ナトリウム	1分5秒	5分0秒	8分30秒
酢酸ナトリウム+炭酸ナトリウム	30秒	4分30秒	7分50秒
臭化カリウム+炭酸ナトリウム	45秒	消炎	
臭化ナトリウム+炭酸ナトリウム	28秒	4分0秒	7分20秒
酢酸カリウム	35秒	4分50秒	7分30秒
酢酸ナトリウム	30秒	3分35秒	7分25秒
臭化カリウム	15秒	3分45秒	7分0秒
臭化ナトリウム	15秒	3分18秒	7分16秒
水	10)	2分35秒	6分10秒
模型のみ	点火後 50秒	2分15秒	4分30秒

各着炎時間は送風(点火3分後)後の時間

このうちスルファミン酸アンモニウム (NH₄SO₃・NH₂)、リン酸2水素アンモニウム (NH₄H₂PO₄) は、分解時に発熱性を示さず、防燃効果を有するといわれているところから比較のために供試した。

また、炭酸ナトリウムは、前回報告中で述べたように、消火性、防炎性がきわめて良好であるが、水溶液としての消火剤に使用するには溶解度が小さく、低温

時の結晶析出の問題点は残るが、消火性能の有効性をあらためて確認するため参考までに実施した。

実験の結果、特に良好な延焼防止効果を発揮したものは、

リン酸2水素アンモニウム溶液

臭化カリウム } 混合溶液
 酢酸ナトリウム }

炭酸ナトリウム } 混合溶液
 酢酸ナトリウム }

の3種で、第1模型が燃焼してくずれるまで、第2模型への着炎は認められなかった。

その他の組合せのものについても、水のみを散布したものが、10秒で着炎しているのに、悪いものでも5秒以上の遅れが見られ、第3、4模型への延焼移行も順次遅く、水の蒸発等による冷却効果からの燃焼抑制のみでなく、薬剤が木質燃焼に与える遅延性効果を証明するものである。

特にここで注目されることは、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウムのいわゆる有機塩は第2模型への着炎がそれぞれ30秒、35秒と、水より3倍も遅れ、第4模型への延焼が1分程度遅延している。

2 実験その2

塩類水溶液を浸漬した合板の燃焼状態を観測した。

(1) 燃焼材料

厚さ2.7mmのラワン合板(3枚合せ)大きさ20×10cmを計量して使用する。

この試験体を、薬剤（各種20wt%水溶液）に5分間浸漬し、取り出した後、1分間水切り、附着量を計量後、直ちに燃焼試験を実施する。

第2表 燃焼抑制効果

試料	減量(%)	消炎時間 (分)(秒)	濃度 (wt%)
合板のみ	82.8	2' 20"	
水	19.3	3' 10"	
臭化カリウム	39.7	3' 08"	20
臭化ナトリウム	2.71	1' 08"	20
酢酸カリウム	0.67	1' 00"	20
酢酸ナトリウム	0.92	1' 00"	20
臭化カリウム+酢酸カリウム	0.82	1' 00"	10, 10
臭化カリウム+酢酸ナトリウム	3.07	1' 05"	10, 10
臭化ナトリウム+酢酸カリウム	3.61	1' 00"	10, 10
臭化ナトリウム+酢酸ナトリウム	4.97	1' 00"	10, 10
臭化カリウム+炭酸ナトリウム	0.83	1' 00"	10, 10
臭化ナトリウム+炭酸ナトリウム	0.54	1' 00"	10, 10
酢酸カリウム+炭酸ナトリウム	4.02	1' 00"	10, 10
酢酸ナトリウム+炭酸ナトリウム	4.60	1' 05"	10, 10
臭化カリウム+酢酸カリウム+炭酸ナトリウム	22.9	3' 20"	8, 8, 4
臭化カリウム+酢酸ナトリウム+炭酸ナトリウム	6.24	1' 20"	8, 8, 4
臭化ナトリウム+炭酸ナトリウム	10.3	2' 00"	8, 8, 4
臭化ナトリウム+酢酸カリウム	5.83	1' 00"	8, 8, 4
臭化カリウム+炭酸ナトリウム	40.0	3' 46"	5, 5
臭化ナトリウム+炭酸ナトリウム+	61.0	4' 16"	5, 5
強化液	0.61	1' 00"	

(2) 燃焼試験

試験に使用した装置の概略は、研究所報9号32頁第1図と同様で、薬剤水溶液に浸漬した試験体を荷重変換器に吊り下げ、下端より都市ガスを5cmの炎長で1

分間接炎燃焼させ、後ガス炎を取り去り自由燃焼にまかせる。

実験は燃焼終了時（消炎）まで観測した。

(3) 結果

試験は、合板自体、合板に水を浸漬したもの、各種薬剤の単品および混合溶液に浸漬したものの燃焼性を比較する方法で行なった。

結果は第2表に示す。

この表中、1分まではガス炎があり、その後は自由燃焼である。

この結果、燃焼抑制効果としては、消炎時間が早くかつ燃焼減量が少ないもの程有効であり、供試薬剤の大部分は自己燃焼を示さなかつたが、臭化カリウムおよびその混合物においては意外な結果が得られた。

消火性能試験

新消火薬剤の消火性能を確認するため、「消火器の技術上の規格を定める省令」第2条の第1模型（消火能力、2単位）に準じた燃焼材料を使用し実施した。

1 燃焼材料

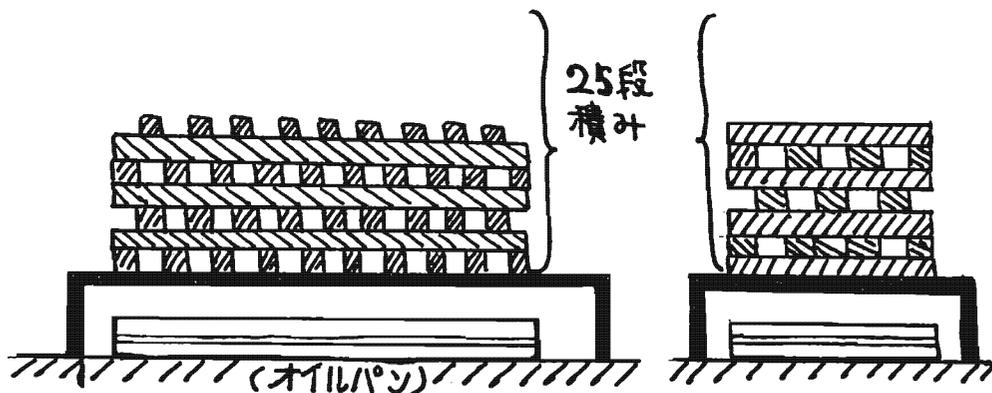
燃焼模型は35×30×1,800 mmの杉材42本と35×30×450mmの杉材124本を第3図に示すごとく組み上げた。

なお、前記省令に定める燃焼模型の消火は、消火作業者がその周囲を自由に回りながら実施するため、作業者の消火技術の差により、その結果は大きく左右される。

したがって、消火作業者の消火技術を排除する意味で、定位置からの消火をこころみた。

また、能力単位、2単位による燃焼模型の組み方（一辺900 mmの正方形）では、一方向からの放射の場合、4 l程度の消火器では完全に炎を鎮圧することはむずかしく、どうしても薬剤が直接降りかかる前面

第3図



部のみの消火で、裏面までの消火は不可能である。

よつて、能力単位を単位規模とするため、横方向に広げた形とし、木材の表面積のみをほぼ同程度とした。

2 単位模型表面積 17.1504m²

実験模型表面積 17.7690m²

2 実験

前記杉材をオイルパイン上に組み、ガソリン3ℓを助燃剤とし、注入、点火後、3分に圧力10kg/cm²の空気圧で薬剤4ℓを充填した強化液用消火器で、4mの位置より消火を開始した。

3 結果

この実験は、消火器の能力単位試験とは異なり、初期消炎効果を主眼において観測した。

消炎時間は第3表に示す。

第3表 消火性能

薬 剤 名	消炎時間
水	25秒
強化液	9秒
臭化カリウム (KBr)	10秒
臭化ナトリウム (NaBr)	6秒
酢酸カリウム (CH ₃ COOK)	9秒
酢酸ナトリウム (CH ₃ COONa)	11秒
臭化カリウム+酢酸カリウム (KBr+CH ₃ COOK)	9秒
臭化カリウム+酢酸ナトリウム (KBr+CH ₃ COONa)	12秒
臭化ナトリウム+酢酸カリウム (NaBr+CH ₃ COOK)	12秒
臭化ナトリウム+酢酸ナトリウム (NaBr+CH ₃ COONa)	10秒

この結果より、水の消炎時間は25秒であるのに対して、強化液を含め、各薬剤とも半分以下の10秒前後にて消炎した。

薬剤附着木質の熱的挙動

薬剤附着木質が、雰囲気温度の上昇にともない、木質に与える熱的影響について、示差熱分析器を用いて、その吸発熱的特性および重量変化を常温から木材の分解が終了する600℃における一定昇温条件にて実施した。

1 実験要領

実験は、消炎効果性を有する薬剤およびラワン木屑(149μ以上の微細な粉末)、薬剤附着乾燥木屑の3種について、理学電機(株)製、8002型示差熱分析装置を用いて次に示す条件にて実施した。

条件

比較物質	α-Al ₂ O ₃ (アルミナ)
Range	DTA 1mV TEMP 10mV TGE 10mV
Sensitivity	DTA 250μV TGA 50mg
Rate	15°C/min
試料ホルダー	アルミニウム製
熱電対	Pt-PtRh

2 結果

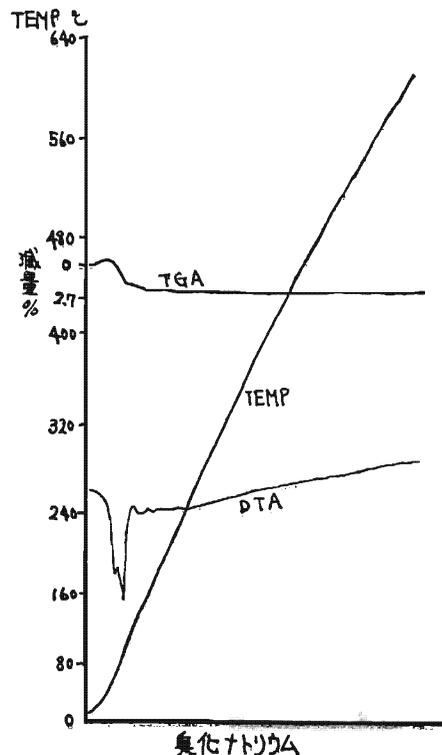
(1) 薬剤の熱的挙動

供試薬剤はJIS試薬1級を使用し、種別は次に示すとおり。

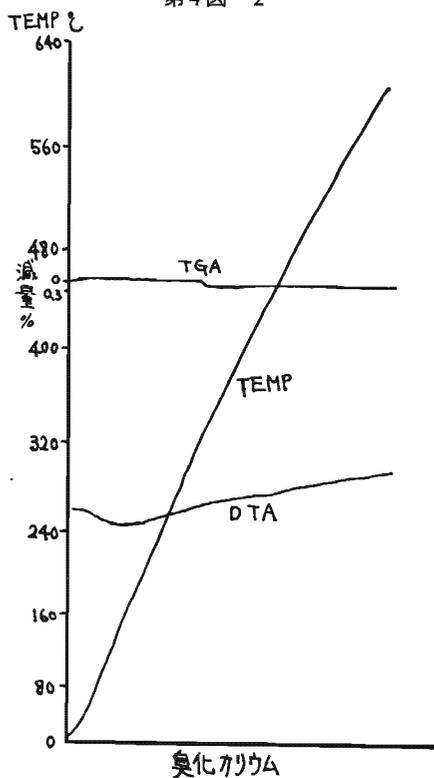
臭化ナトリウム	NaBr
臭化カリウム	KBr
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃
リン酸2水素アンモニウム	NH ₄ H ₂ PO ₄
スルファミン酸アンモニウム	NH ₄ SO ₃ NH ₂
酢酸ナトリウム	CH ₃ COONa
酢酸カリウム	CH ₃ COOK

リン酸2水素アンモニウム、スルファミン酸アンモニウムの2薬剤は、他物質との比較をみるため実施した。

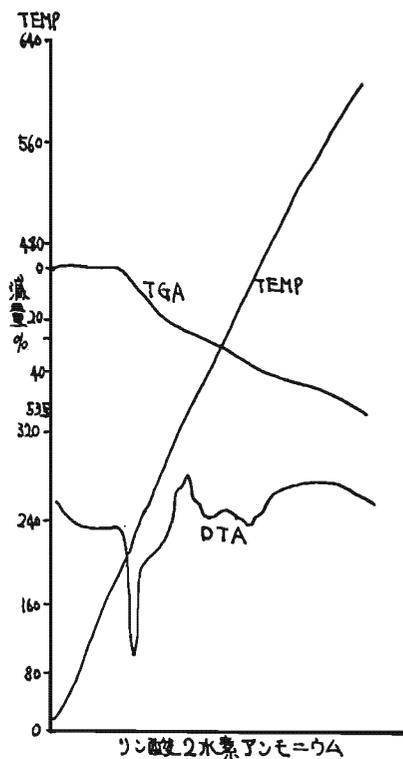
第4図-1



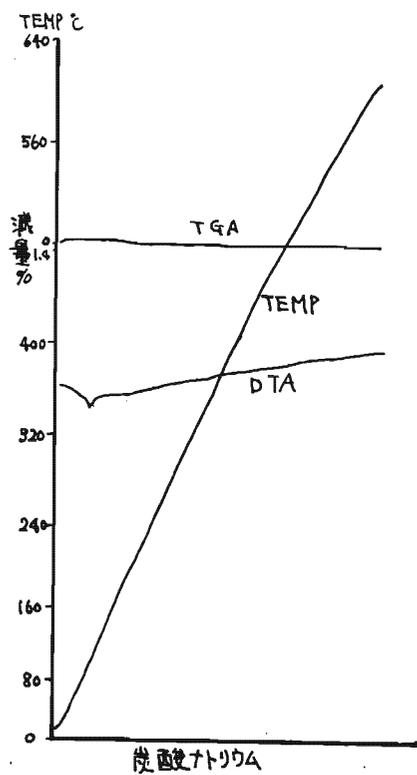
第4図-2



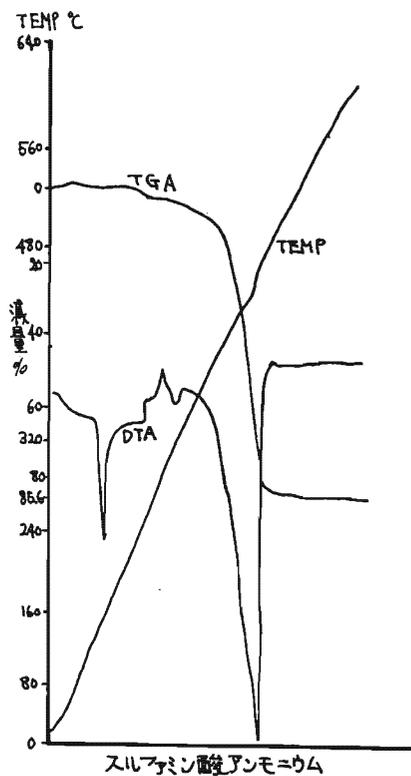
第4図-4



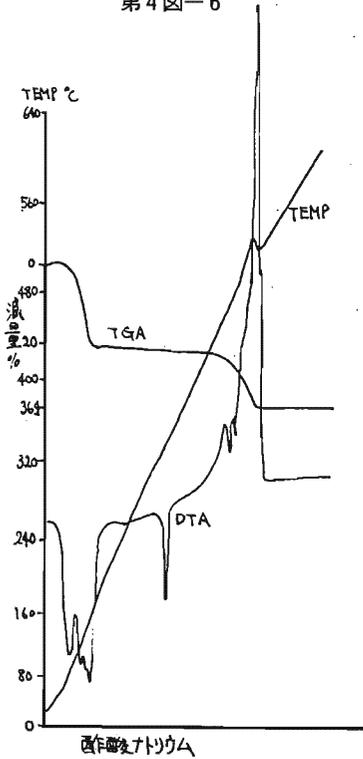
第4図-3



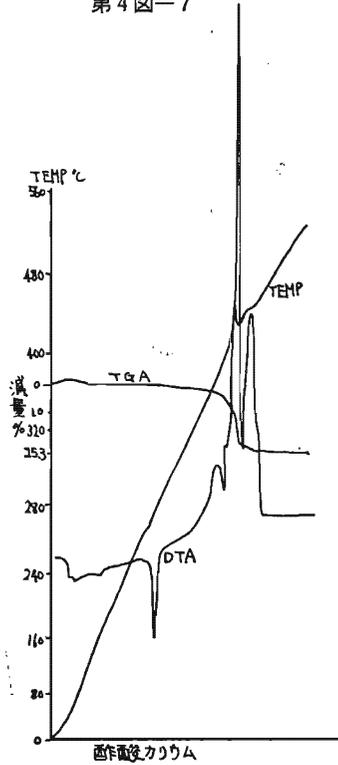
第4図-5



第4図-6



第4図-7



これら7種の薬剤の示差熱を第4図に示す。

雰囲気温度100~600°Cの間で熱的变化のあるものは、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムと比較試料であるリン酸2水素アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウムである。

これに対して臭化ナトリウム、臭化カリウム、炭酸ナトリウムは、100°C近辺で含有水分の蒸発と思われる吸熱が若干認められるのみで、顕著な熱的挙動は示さない。これは臭化カリウム、臭化ナトリウム、炭酸ナトリウムの融点がそれぞれ755°C、730°C、851°Cと高く、更に沸点が1,300°C以上とかなりの高温であるため、熱に対して非常に安定な物質であることが伺える。

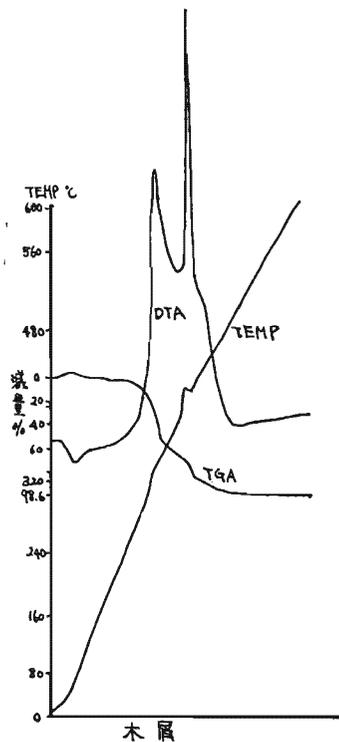
これに対して、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムは炭素、水素、酸素を含む化合物、いわゆる有機物であるため熱的にも非常に不安定な物質で、低温時には融解等による吸熱効果も認められるが、500°C近辺では分解生成物等の燃焼と見られる発熱現象が大きく現われている。

また、スルファミン酸アンモニウム、リン酸2水素アンモニウムは、分解吸熱のみで発熱現象は全く認められなかった。

(2) 木屑の熱的挙動

149μ以上の微細なラワン木屑の熱的变化の過程を

第5図



第5図に示す。

木質は、その材質、形態によつては、当然相異なるものと考えられるが、後述する薬剤添加の木屑の基底物質としての変化を把握、確認するために実施した。

まず、100°C近辺で脱水現象であると思われる吸熱があり、240°C、400°Cにおいて大きく減量をきたし、発熱ピークが大きく現われている。

また490°Cにおいては、減量が98%に達し、完全に炭化した。

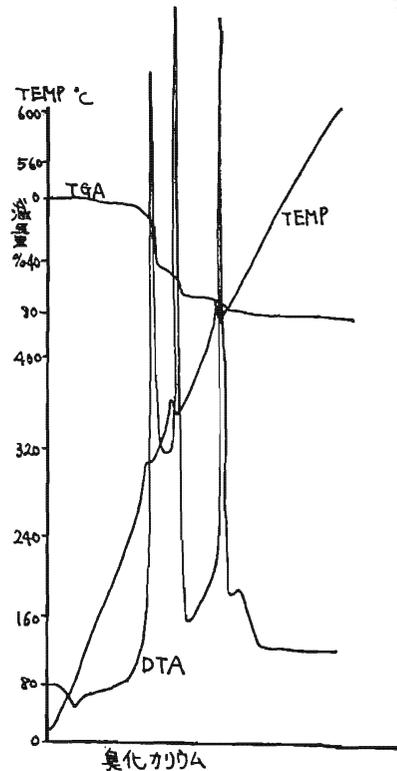
よつて、この結果から、木屑の一次分解温度は240°C二次分解温度は400°Cとなる。

(3) 薬剤添加木屑の熱的挙動

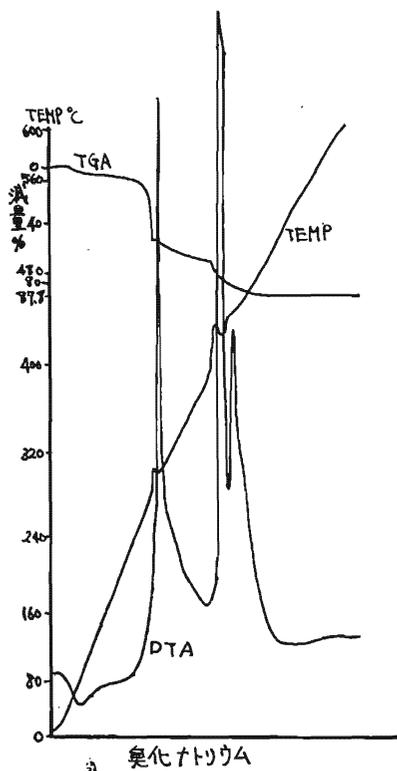
(2)で使用したと同じラワン木屑を、(1)の薬剤水溶液20wt% (混合物にあつては等量混合) に含浸させ、80°C一定乾燥器中にて8時間乾燥させ使用した。

これら薬剤添加木屑の熱的变化の過程を第6図に示す。

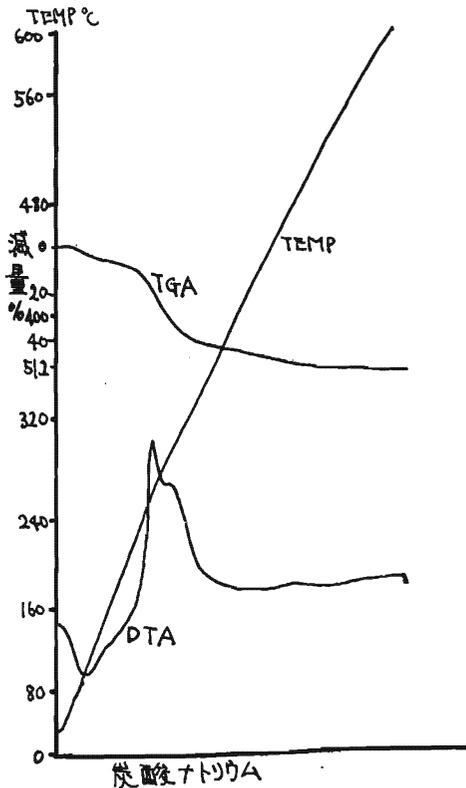
第6図-2



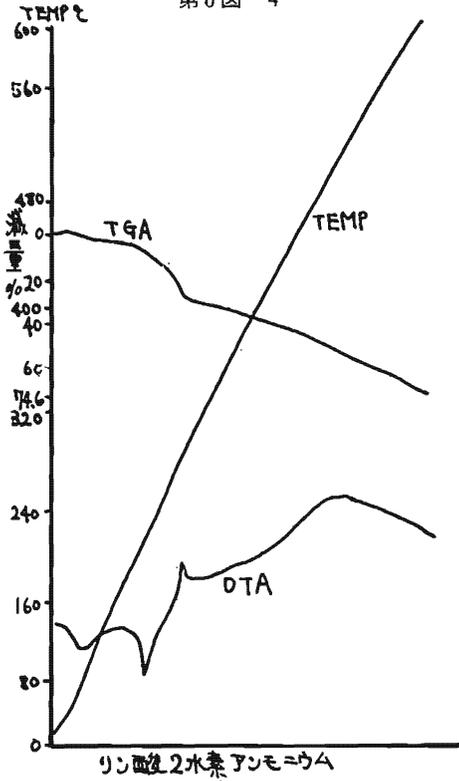
第6図-1



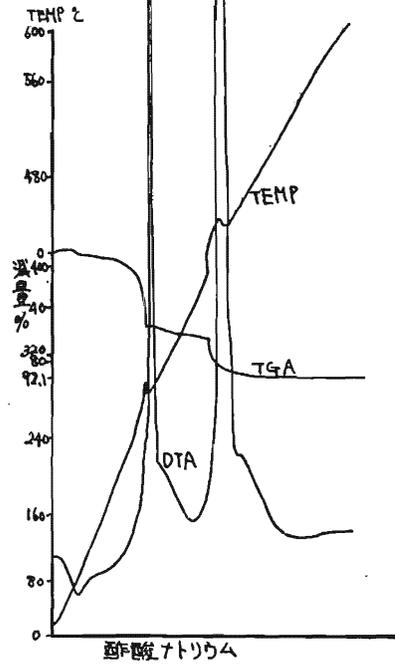
第6図-3



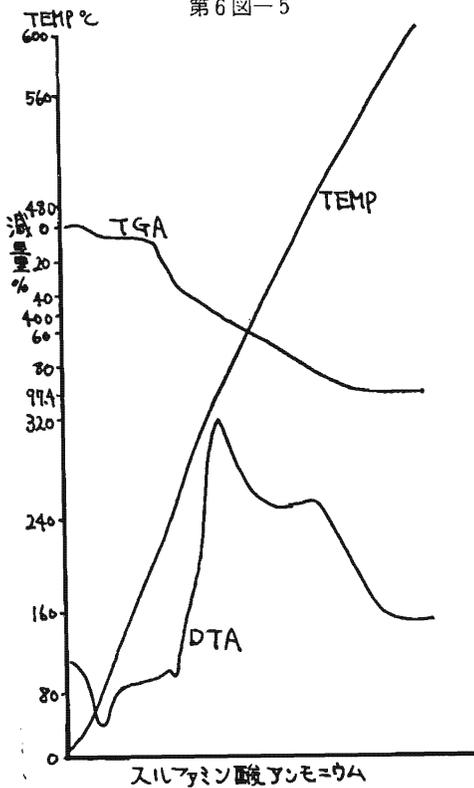
第6図-4



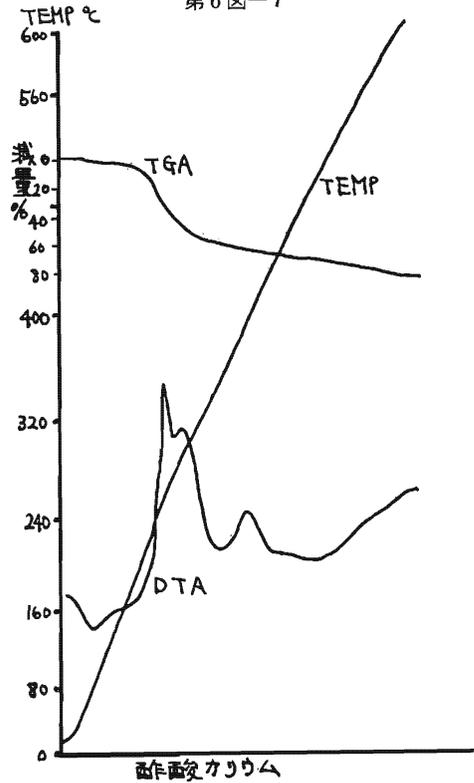
第6図-6



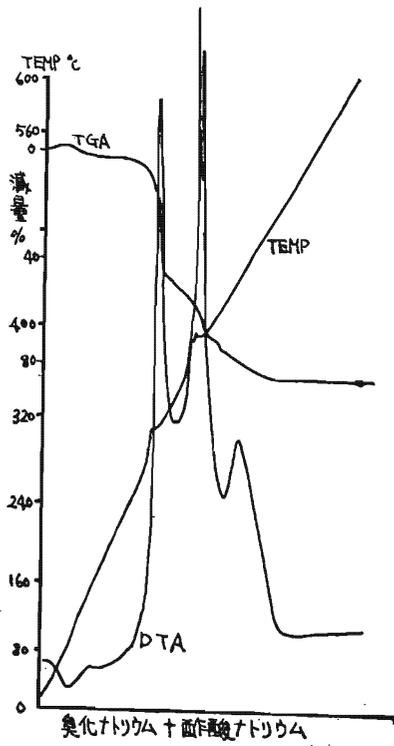
第6図-5



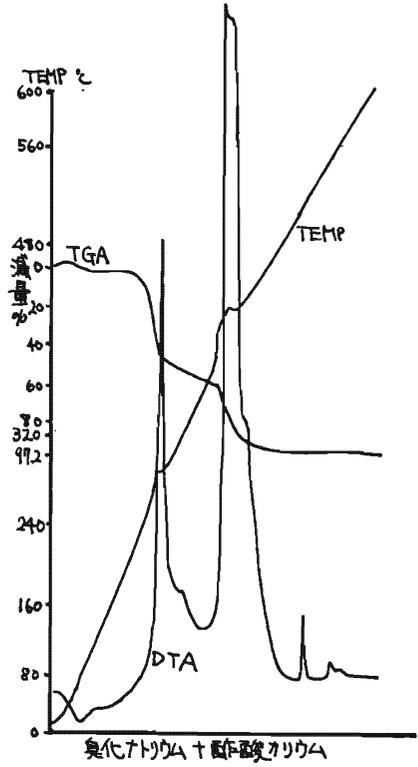
第6図-7



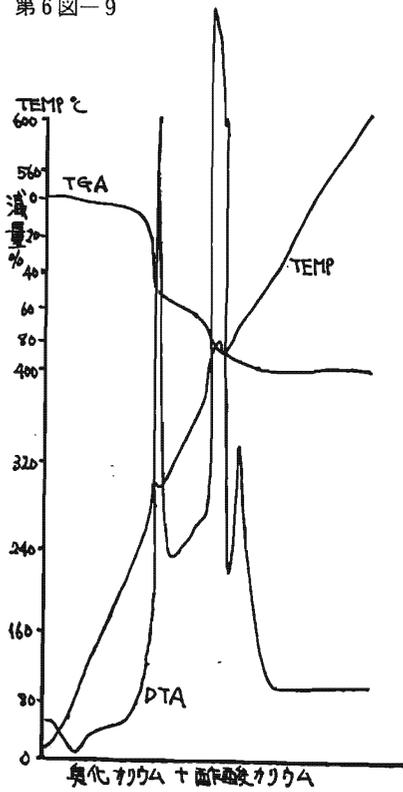
第6図-8



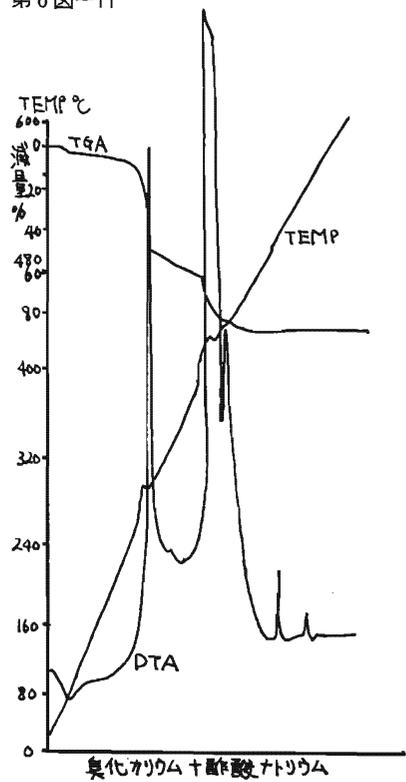
第6図-10



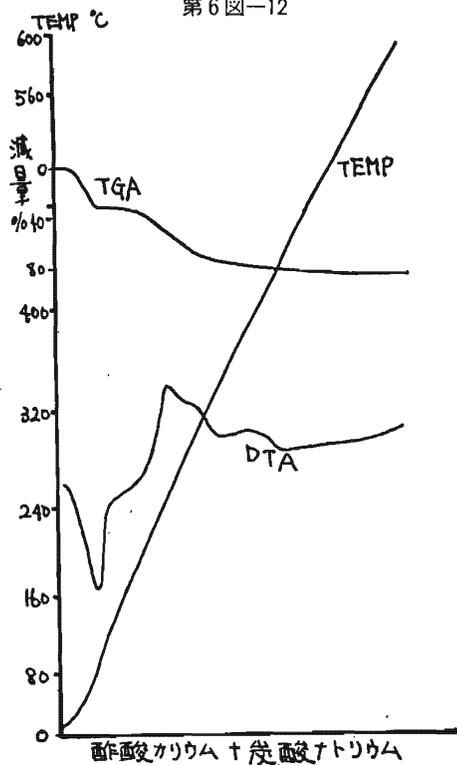
第6図-9



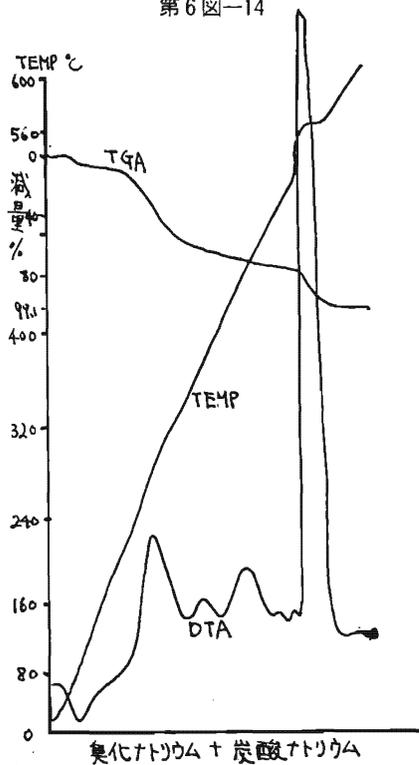
第6図-11



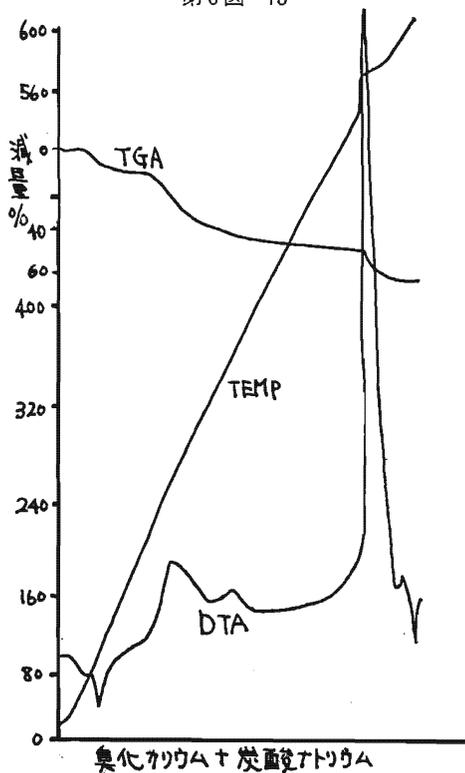
第6図-12



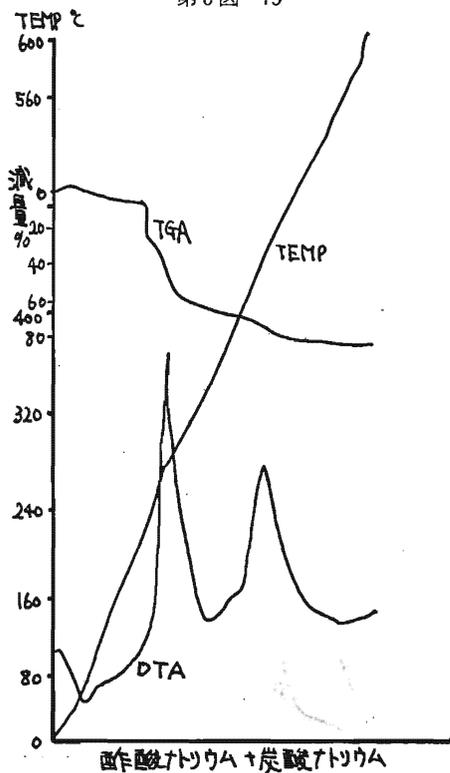
第6図-14



第6図-13



第6図-15



この結果、単一薬剤含浸物として、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、スルファミン酸アンモニウム、リン酸2水素アンモニウムは顕著な発熱は認められず、その減量も緩慢に進んでいる。これに対して、臭化カリウム、臭化ナトリウム、酢酸ナトリウムでは木屑と同様に、240℃近辺で大きく発熱し、減量よりみて、かなりの分解が進んでいることが解る。しかし2次発熱に至る過程の減量は木質のみに比較しやや緩慢である。

つぎに等量混合では、炭酸ナトリウムを含む臭化ナトリウム、臭化カリウム、酢酸カリウム系の木屑の示差熱曲線は非常に良く木質の分解抑制効果を示している。またこれより若干効果がおとるものとしては、同じく炭酸ナトリウムを含む酢酸ナトリウムが認められたのみで、他の混合物である臭化塩と酢酸塩の4種については、各々木屑と同程度の発熱性を示した。

考 察

以上述べた一連の実験結果から、防燃と消炎の効果は心ずしも一致しないことが確認された。

延焼防止効果の確認における実験その1の結果から第2模型への時間を見ると、臭化ナトリウム、臭化カリウムにおいては、それぞれ15秒と水に比較して5秒の差で、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムの35秒、30秒に比べ、非常に悪い結果が得られている。

また実験その2結果も同様な傾向を示した。

熱的解析による示差分析の結果では、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムを添加した木屑の分解発熱は、木質自体のそれに比べ、発熱時間はむしろ早く測定されており、臭化カリウム、臭化ナトリウムでは、木質のそれとは殆んど変化していない。

このことは、酢酸塩が有機物であり、その分子内に可燃的要素が多く含まれ、比較的低温で分解し、その生成物が燃焼し、発熱現象を呈するものと解される。

また臭化塩の融点は、カリウム塩で755℃、ナトリウム塩で730℃と高く、示差熱分析による600℃位の加熱条件では、薬剤による熱的效果は現われず木質のみの分解に終わってしまうことである。

これとは逆に、比較試料として用いたスルファミン酸アンモニウム、リン酸2水素アンモニウムを添加した木質の示す結果は吸熱現象が大きく現われているものの前回報告したとおり、炎に対する抑制効果はあまり期待できない。

しかし、小規模消火実験および今回実施した能力単位規模の消火実験では、延焼防止効果および示差熱分析による熱的挙動結果で、あまり効果が認められなかつた臭化カリウム、臭化ナトリウム、酢酸カリウム、

酢酸ナトリウムは有効な消炎効果をあげている。

一般に火災という異状事態発生、特に火炎に対する恐怖心をとまなう心理的動揺下にある行動は、通常状態を逸脱してくる。このような状態にある時、瞬時に消炎させることは、炎による熱的輻射をおさえるとともに消火者の平静を取りもどし、適切な消火活動が期待できる。

よつて、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウムおよびこれらの混合物の水溶液は消炎効果が大きく、初期消火用薬剤としては非常に適していると思われる。

以上のことから、従来まで消火用に使用される薬剤については、熱分解等により不燃性ガスおよび防燃性物質の生成、冷却効果等が消火に作用するといわれてきたが、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の有機塩類は、燃焼に際して吸熱効果は全く認められず、かつ可燃的要素を多く含んでおり、分解による防燃性物質を形成するとも考えられない。

またこれとは逆に熱に対して非常に安定な臭化カリウム、臭化ナトリウムについても防燃性物質の生成ということとは考えられない。

したがつて、これら酢酸塩、臭化塩は火炎を一種の遊離基として見た場合、これらの水溶液イオン、または熱による分解ラジカルが、炎中の遊離基と何らかの反応または負触媒的に消炎に導くものと考えられる。

実用性への所見

有効消火薬剤としては前述した酢酸塩、臭化塩を混入することにより、水のみより消火効率を高めることが可能であるとの結論を得た。

この新消火薬剤は現行法令中では水を基底としている強化液と同類のものであり、消火器として使用する場合には蓄圧式で操作性は強化液消火器と全く同様であるが、その薬剤重量は強化液に比べかなり軽い。

比重およびその重量を第4表に示す。

この表からも明らかなように、市販強化液に比べ、同容積における重量は5ℓの場合、約1kgの差が生ずる。よつて同重量による消火をこころみるならば、当開発の薬剤は強化液より、より有効性のある消火剤といえよう。

その他、低温特性、毒性、腐食性については、所報9号を参照されたい。ただ腐食性については鉄容器の損傷等の問題があるため、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを1~5%程度をさらに添加し、鉄片の変化を見るに、1年経過後においても殆んど錆の発生が認められなかつた。また皮膚等に附着した場合の損傷もほとんど認められない。ただこれは、医学的な証明ではなく、我々過去2年間、実験研究に従事しての経験

第4表 比重および容積重量

試料	5ℓの重量kg	5kgの容積ℓ	比重(15°C)
水	5.000	5.000	0.999
強化液	6.785	3.685	1.357
臭化カリウム KBr	5.875	4.255	1.175
臭化ナトリウム NaBr	5.745	4.353	1.149
酢酸カリウム CH ₃ COOK	5.425	4.608	1.085
酢酸ナトリウム CH ₃ COONa	5.335	4.686	1.067
臭化カリウム+酢酸カリウム KBr CH ₃ COOK	5.700	4.386	1.140
臭化カリウム+酢酸ナトリウム KBr CH ₃ COONa	5.575	4.484	1.115
臭化ナトリウム+酢酸カリウム NaBr CH ₃ COOK	5.710	4.378	1.142
臭化ナトリウム+酢酸ナトリウム NaBr CH ₃ COONa	5.630	4.440	1.126

(臭化カリウム以下20wt%液)

的観測である。

おわりに

本研究の目的とする、有効消火薬剤の開発は一応の成果をみた。しかし低温時の凝結特性は-10~-16°Cと強化液の-20°C以下より劣る。よつて低温特性の向上をはかるとともに消火、防災効果のあを炭酸ナトリウム添加等の方法を考え出して行く所存である。