

消火薬剤の開発に関する研究

反応型消火薬剤(その2)

川 茂 隆*

堀之内 眺 平*

表1 水溶性リン酸塩のpH, 溶解度

物質名	pH	溶解度 0°C g / 100g H ₂ O
NaH ₂ PO ₄	4.4	56
Na ₂ HPO ₄	8.9~9.0	1.63
Na ₃ PO ₄	11.6~	5.5
NH ₄ H ₂ PO ₄	3.8~4.4	22.9
(NH ₄) ₂ HPO ₄	5.8	46.9
(NH ₄) ₃ PO ₄	9.0~	9.4
KH ₂ PO ₄	4.6~	14.3
K ₂ HPO ₄	9.0	
K ₃ PO ₄	11.0~	77.6

1. はじめに

水系統消火薬剤の開発を主眼とし、水の保持力増強を目的とした反応型粘着性消火薬剤の構想並びに基礎実験は消防科学研究所報12号(1955, 5, P20~25)で報告したとおりであるが、引き続き改良、性能確認等の実験を実施したので以下報告する。

前回までの報告では使用薬剤の組合せは次の三種の反

- ① Na₂HPO₄+FeCl₃
リン酸水素二ナトリウム 塩化第二鉄
- ② Na₂HPO₄+MgCl₂
塩化マグネシウム
- ③ Na₂HPO₄+AlCl₃
塩化アルミニウム

応によるリン酸塩を沈澱生成させる組合せであったが、Na₂HPO₄(リン酸二水素ナトリウム)は低温時の溶解度が非常に悪いので低温時に凝結し、良好な結果が得られなかった。

2. リン酸塩の溶解性

本消火薬剤は水溶性リン酸塩と水溶性の金属塩との組合せにより、不溶性リン酸金属塩の粘性反応物を応用するものであるため、リン酸塩の選択が必要である。

水溶性リン酸塩の pH および溶解度を表1に示す。

可溶性塩としての正塩は9種類であるが、反応時にリン酸塩の pH によって粘性物質の生成に大きな差異があることが認められた。

特にpH7以下のものにおいて鉄、マグネシウム、アルミニウム塩と反応して、錯イオン形成能が非常に大きく、反応生成物は瞬時に可溶性塩として溶解してしまふ。よって本消火薬剤である泥性沈澱物生成を目的とするには不相当である。また pH 値のみならず現在

進めている実験、研究では反応液を10~15%溶液としているため特に低温時における安定性が要求されることから前表1中の溶解度10以下のものは不適となる。

前者を満足させ得るものは、K₂HPO₄、K₃PO₄の2種類となるがカリウム塩は高価格となるため、使用には難点がある。

3. 縮合リン酸塩

リン酸塩は3種の正塩(MH₂PO₄, M₂HPO₄, M₃PO₄)の他、無機高分子として興味ある挙動を示す。

縮合リン酸塩は正塩に比べ溶解度が大きく、金属イオンとの反応により良好な粘性物の生成を可能にするものがある。

本実験においては、特にトリポリリン酸ナトリウム(Na₅P₃O₁₀)について検討を重ねた。

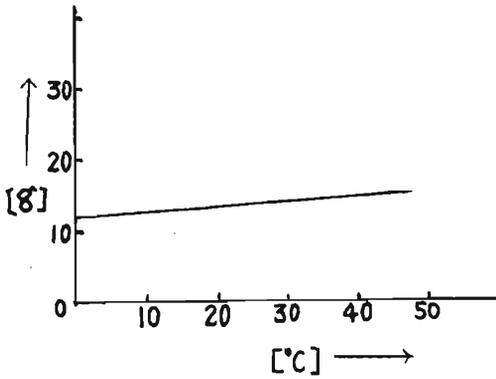
トリポリリン酸ナトリウムは食品添加剤、廃水処理剤および洗剤のビルダー等として用途は広い、生産量も非常に多い。

物性について溶解度は文献値で見ると、かなりの溶解性を示す。

この溶解度は6水塩であるがトリポリリン酸ナトリウムは、その製造工程によりI型II型と呼ばれるものが

* 第二研究室

図1 トリポリリン酸ナトリウムの溶解度曲線



存在しており、この混入割合により溶解性が変化するといわれている。また無水塩は文献値に見る限りにおいては6水塩よりも溶解性が大きいと報告されている。

一般の化合物は結晶水が多くなれば溶解性を増すが普通であるが、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ の場合は全く逆の現象を呈する。この現象は未だ明確ではないが当研究室での実験結果から15%水溶液は25°Cの状態でも結晶の析出は認められなかった。(使用薬剤、磷化学工業製工業用トリポリリン酸ナトリウム無水物)

トリポリリン酸ナトリウムおよび従来のリン酸二水素ナトリウムの各々を基剤とし、各種金属塩と反応した生成物の粘性について比較してみると次のようになる。

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ の場合 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al}$

Na_2HPO_4 の場合 $\text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$

順次に若干の入替りはあるが粘性そのものの差異については認められなかった。

トリポリリン酸ナトリウムは水溶液中で加水分解を呈し、徐々に正塩に変化するとされているが10~15%濃度の水溶液に対する分解速度は究明されておらず、長期間の放置テストを継続中である。

図2に示す加水分解性は、1%溶液によるものである。

4. 消火能力の測定

(1) 実験条件 (使用薬剤)

ア トリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 10W/V %

イ 塩化マグネシウム (MgCl_2) 10W/V %

ウ 塩化第二鉄 (FeCl_3) 10W/V %

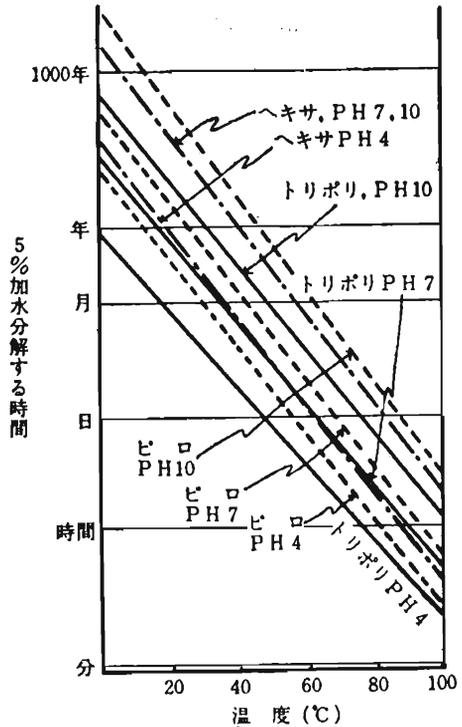
エ 塩化アルミニウム (AlCl_3) 10W/V %

オ 塩化カルシウム (CaCl_2) 10W/V %

(2) 実験要領

前記(ア~イ)、(ア~ウ)、(ア~エ)、(ア~オ)それぞれ (MP, FP, AP, CP の仮称) の組合せにより

図2 リン酸ナトリウム類の加水分解性



消火能力の測定を行った。なお消火模型は能力単位測定用A-2模型を回転型燃焼装置(消防科学研究所報12号P22参照)を用いた。

(3) 実験方法

前回報告の混合噴射装置は15秒間に4ℓと放射に要する時間が比較的短かったので今回は噴射ノズルの口径を絞ることにより、市販消火器と同程度の放射時間を維持するよう4ℓを30秒間放射とした。

参考までに市販消火器の放射時間を表2に示す。

表2 市販消火器の放射時間

型 式	容 量	放射時間(約)
酸アルカリ	5~6 ℓ	35秒
強化液	3.4~4 ℓ	30秒
泡	5 ℓ	50秒

(4) 実験結果

表3 消火能力の測定

消 火 薬 剤	薬 剤 量	再 燃 時 間
M P	4 ℓ	なし
F P	4 ℓ	なし
A P	4 ℓ	なし
C P	4 ℓ	なし
強化液	4 ℓ	40 秒

放射時間30秒

(5) 放射距離の測定

消火性能試験と同一の噴射装置を用いて水平及び仰角30°で放射距離の測定を行った。結果は表4に示すとおりである。

表4 消火薬剤と放射距離

消火薬剤		放射角	
		30°	水平
M	P	15(m)	9(m)
F	P	14	8.5
A	P	15	10
C	P	12.5	9
強化液		13.5	8.5

放射圧力 4 kg/cm²

6. 考察

実験の結果使用薬剤をリン酸二水素ナトリウム (Na₂HPO₄) からトリポリリン酸ナトリウム (Na₅P₃O₁₀) に変えても粘性度合及び消火力はほとんど変化がなかった。

また前回は金属塩水溶液としてアルミニウム、鉄、マグネシウムの塩化物3種であったが、さらに塩化カルシウムを加えて実験を進めた。以下各組合せについて簡単に述べる。

(1) P-A

沈デン物は比較的粒子が粗く、砂状となる。放射ノズル等の内壁面に固形物として残存する場合がある。

また垂直面に対する付着性はあまり良くない。

(2) P-F

沈デン物は微細な結晶で4種の金属塩中もっとも高い粘性を示し、垂直面に対する付着は抜群である。

特に混合液に圧力を加えた場合は流動性があり、圧力が低下すると水との親和力が増し有効な粘着効果を示す。

しかし使用している塩化第二鉄溶液はすこぶるpH値が低く(酸性度が強い)金属容器等に対する腐蝕性が強いので、今後の課題として改良を進めていかなければならない。

(3) P-M

沈デン物の粒子は鉄塩に比べ若干大きく感じられるが、付着はきわめて良好である。また塩化マグネシウムのpHは中性に近いので、取扱いは比較的簡便である。

(4) P-C

沈デン物の粒子は微細であり、鉄塩に比べ若干粘性が低下するが、放射により雪状となって散布されるた

め消火力は強い。また塩化カルシウムはpHコントロールが可能であり(酸、アルカリ性いずれをもとりうる)使用に際しては取扱いが簡便である。

また上記反応型消火薬剤3種と水、強化液による放射性能テスト結果を比較してみると、同一実験方法、実験装置で行ったにもかかわらず、放射距離が水、強化液等より延長するという興味ある結果が得られた。

これは比較的粘性があるため放射による飛散度合が減少するためと思われる。

7. おわりに

この消火薬剤は、その消火力においてはおおむね良好な性能を発揮したので今後、収納容器(消火器としての)及び腐蝕性等にたいして検討を加えてゆく方針である。

燃焼模型の検討

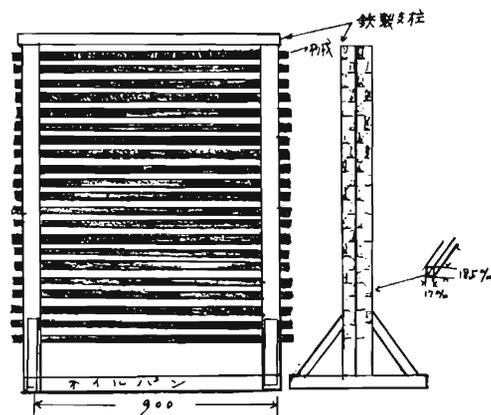
現在木材消火にたいする公知の消火試験方法は、能力単位測定用として35×30×730%及び35×30×900%の杉材を井げた状に組合せる方法であるが、立体構造物に対する消火能力にたいする判定には実火災とは異なるとして種々異論がある。

よってなるべく立体火災に近似するよう消火模型を検討した。

(1) 立体火災模型の概要

木材の燃焼はその含水率、木材の配列及び太さによって大きく左右される。したがって立体的または壁体的な構造による均一的な燃焼を得るには非常に困難である。そこで均一的な壁面火災を作り出す手段として図3に示すような模型を考案した。

図3 燃焼模型図



まず鉄製支柱に17×18.5×900%の杉材を図のよう
に134本組込み、さらに均一的燃焼面となるよう助燃
剤として灯油約200mlを壁面に散布する。

下部オイルパンに水を張りガソリン 500ml を入れ点火：予燃 2 分後に消火を開始する。

この方法は比較的壁面火災に類似しており、今後この方法を用いて消火薬剤の消火性能を測定する予定である。

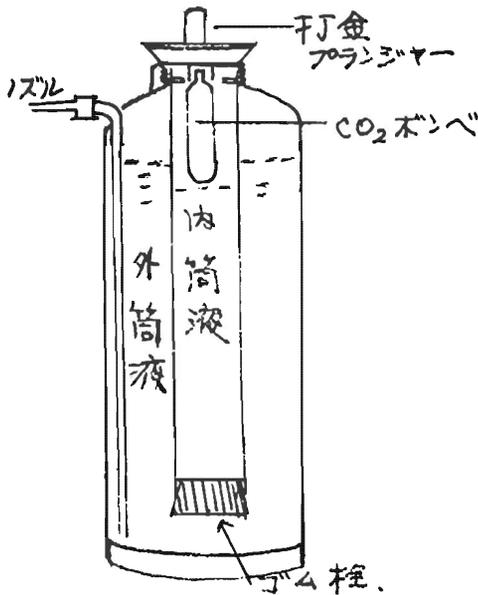
反応型消火薬剤の実用化への方策

本消火薬剤はこれまでの実験結果から、消火能力及び効果についてその優秀性を確認することができたので、消火器への充填方法について検討を加えて二種類の消火器を試作した。

1 試作品 1 号

概要は図 4 に示すとおりであり、二液混合方式であるため、消火器内部を二重構造とし、放射圧力源は二酸化炭素ガスの圧力を利用し、容器内部で二液を混合させ放射するものである。

図 4 試作品 1 号



操作は打金フランジヤーを強打すると先端のピンで CO₂ ポンベの封板を破り、ガスが内筒内に充満その圧力で下部ゴム栓を押し下げ内筒液が下方より外筒へ流入、外筒液と混合、反応しサイホン管をとうして外部へ放射される。

2 試作品 2 号

概要は図 5 に示す。試作品 1 号は CO₂ ポンベを用いたものであるが本品は蓄圧方式とした。

本品の特徴はサイフォン管を二又に分岐しレバー操作時に、二液を同時混合し吐出させる方式である。

ヘリコプターによる散布実験

ヘリコプター利用による直接消火活動の一環として

図 5 試作品 2 号

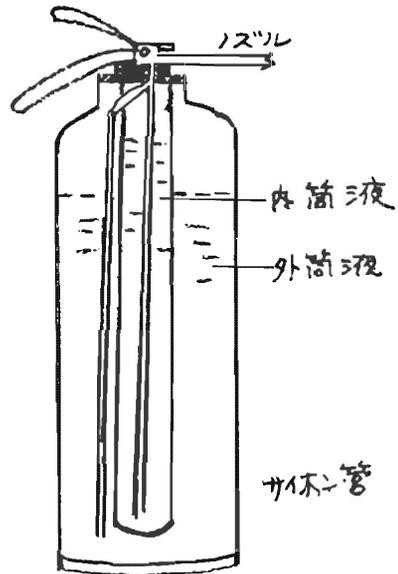
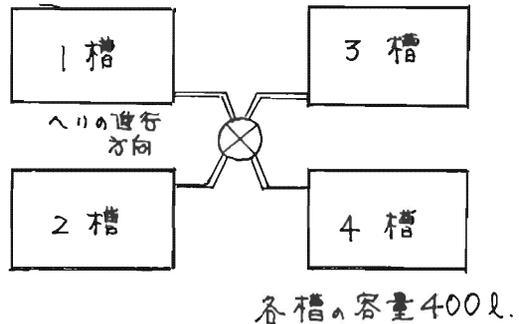


図 6 水槽配置図



消火剤散布実験を実施した。

実験日時 昭和50年12月10日

場所 江東区12号埋立地

使用機種 SA330型機

実験概要

現在開発中の反応型消火薬剤 800ℓ をヘリコプターに搭載し、地上標的に投下、その散布状況を測定した。

散布条件

No.1 高度 50m ホバリング

No.2 高度100m ホバリング

No.3 高度100m 20kts にて飛行散布

使用薬剤

(1) トリポリリン酸ナトリウム

市販工業用トリポリリン酸ナトリウムを水に溶解15%溶液とした。

(2) 塩化第二鉄

市販塩化第二鉄溶液（ポーメ45°）を水に希釈10%溶液とした。

上記溶液を実験場に設置された布製簡易水槽に貯蔵し、小型搬送ポンプによってヘリコプターに搭載してある水槽に充填した。

実験—1

1槽2槽を空とし、No.3槽にトリポリリン酸ナトリウム液380ℓ、No.4槽に塩化第二鉄溶液380ℓを充填、50mの高度よりホバリング（空中停止飛行）状態で投下したが、結果は両液が均一に混合流下せず、槽内のトリポリリン酸ナトリウムが230ℓも残留した。

このことはヘリコプターが空中停止とはいえ、前後左右に大きく揺れるため、流下のバランスがとれなかったものと思われる。

実験—2

実験—1では均一流下がうまくおこなわれなかったため、薬剤の搭載を次のようにした。塩化第二鉄溶液470ℓを1、4槽に、トリポリリン酸ナトリウム溶液470ℓを2、3槽に分散充填、100mの高度よりホバリング状態で投下した。

両液の混合は非常に良好で、消火薬剤が雪状となって落下した。

実験—3

薬剤の充填方法は実験—2と同じ要領とし、100mの高度を20kt/hの速度で飛行しながら散布した。

結果は巾約2m、長さ20mの帯状となり、飛散度合の少ない状態で散布された。

考 察

本消火薬剤は、薬液混合によるヘリコプターの散布では白色雪状となって落下するので、上空よりの散布状況が目視確認できる。また生成物は粘稠物質となるので、水と異なって散霧性に乏しい。したがって高度100mからのホバリング散布でも直径30mの目標地点への有効散布率は61.5%と高い比率を示した。

また20kt/h飛行では巾員2mと適中効果に満足な結果を得ることができた。

しかし、空中消火法は単に目標物に高効率で散布さ

れたとはいえ、実火災の消火に要する有効水量には程遠く、「大震災火災時における航空隊の効果的運用に関する研究」報告書中で指摘されているとおり、ヘリコプターによる直接消火方法は消火薬剤の積載能力、消火対象物の構造およびヘリコプター自体の飛行についての種々の条件等を考え合せると、否定的観測がなされているところから、薬剤のみの性状によって決定されるものではない。

増粘性消火水としてのリン酸でん粉の利用

消火剤としての水の利用は周知の事実であるが、欠点としては放水量に比べ消火に寄与する割合は非常に少ないことから効率よく水を附着させる方策が種々考えられている。例えば繊維質(CMC)、アクリル酸、等の増粘剤の添加が最も簡便であるが、これらの増粘剤は水中に添加する際部分的に凝結し、均一に分散混合することが非常に困難である。従って比較的水に分散しやすくかつ増粘効果を上げ得る物質の究明をはかった。

まず有機合成品は種々の実験装置や複雑な反応条件が必要となるため、比較的簡単に原料の入手ができるでん粉の利用による増粘剤の製造に着手した。

でん粉は古来糊料として広く使用されてきており、冷水には不溶であるが、熱湯により容易に糊化現象を呈する。これはでん粉の化学構造が $\alpha \rightarrow \beta$ 型に転移することによるものである。

この事実に着目し、冷水中でも $\alpha \rightarrow \beta$ 型に転移可能になるようでん粉のエステル化法をこころみた。

まず市販濃リン酸に水酸化ナトリウムを滴下pH6~7に調整、濃度1.5Mとした。これにでん粉を加え攪拌槽中で4時間反応して、吸引濾過後常温にて乾燥（天日乾燥）させ、塊状となったものをボールミルにて粉碎、恒温槽内で150°C、4時間焼成し製品とした。

製品は黄褐色粉体で比較的さらさらしており、吸湿性もあまりなく、水に対して相溶性が良く、瞬時に糊状となる。

現段階では製造を中心とした実験を進めているが、今後、利用面としての検討を加えてゆく予定である。