REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN
Serial No.40 September 1975

消防研究所報告

通 巻 40 号 1975年 9 月

目 次

研 究

煙中の視程について(第3報 せん光標識の見透し距離について)……神 忠久……(1)
煙中の視程について(第4報 煙の光散乱係数に関する再実験)……神 忠久……(6)
火災煙の老化について(第1報 くん焼煙の減衰について)……神 忠久……(11)
超酸化カリウムの湿式合成法……高橋 哲……(17)
ハロン2402による浮屋根式タンクのウェザーシール部火災の初期消火
……山鹿 修蔵・守川 時生・栗本 裕司……(30)
ビル火災における階段室の加圧排煙実験について
……神 忠久・島田 裕久・竹元 昭夫……(35)

消 防 研 究 所
東 京 都 三 鷹 市

REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN

Serial No.40 September 1975

– Contents –

MEMOIR

Visibility through Fire Smoke (Part 3 Visibility of Flashing Sign) . . . . . .Tadahisa Jin..(1)

Visibility through Fire Smoke (Part 4 Experiment on Light Scattering Coefficient of Various Fire Smokes) . . . . . Tadahisa Jin ..(6)

Decrease of Smoke Density (Part 1 Decrease of smoldering smoke with time) . . . . . Tadahisa Jin ..(11)

New Wet Method Synthesis of Potassium Superoxide . . . . . .Satoshi Takahashi ..(17)

Effectiveness of Halon 2402 as Incipient Fire Suppressant for Floating Roof Petroleum Tank . . . . . .Shuzo Yamashika, Tokio Morikawa and Hiroshi Kurimoto ..(30)

Experiment on Smoke in Pressurized Staircase . . . . . .Tadahisa Jin, Hirohisa Shimada and Akio Takemoto ..(35)

Published by
Fire Research Institute of Japan.
14-1, Nakahara 3-chome, Mitaka, Tokyo, Japan.

煙中の視程について
（第3報　せん光標識の見透し距離について）

神　忠久

（昭和50年4月23日受理）

1.　まえがき

これまでの実験および理論的な検討の結果，煙の中における誘導標識の見透し距離を従来のものよりも大幅に延ばすためには，標識の輝度を極端に高める以外に有効な手段が考えられないことがわかった。[1)~5)] しかし標識の輝度を極端に高めることは，灯器の放熱方法や経済性が問題となる。実用的な一つの方法としては，キセノン放電灯のせん光の利用が考えられる。この実験の目的は，キセノン放電灯を煙の中での標識灯，または標識の光源として利用する場合の有効度を求めることにある。

キセノン放電灯は空港の滑走路の進入路灯や末端識別灯などに利用されている。しかし，それの視認性に関するデータは比較的少ない。[6)~8)] また，これを火災の煙の中で用いた場合の視認性に関する研究は全く行なわれていない。

ここでは，キセノン放電灯を標識の光源に用い，これの煙の中での見透し距離を求めている。また，同一見透し距離の得られるせん光と不動光（白熱電球）の発光エネルギーの比較も行っている。

2.　せん光標識の実効輝度

せん光および不動光をそれぞれ光源とする標識がかろうじて確認できるような状態で両標識の輝度を比較してみると，せん光の輝度（ピーク値）の方が不動光のそれよりもかなり大きな値を必要とする。これは発光時間の極く短かい光の実効輝度は，発光のピーク値と発光の持続時間との積に関係するためである。[9)] 特に発光持続時間が1 ms以下の場合，せん光の輝度を$B(t)$とし，実効輝度（同じ見え方をする不動光の輝度）をB_sとするとき，これらの間には次式のような関係が成立する。[10)] すなわち

$$B_s \fallingdotseq \frac{1}{a}\int B(t)dt \qquad (1)$$

ここで，t：時間〔sec〕

(1)式のaはBlondel and Reyの定数と呼ばれ，霧やもやの中では0.2前後の値をとることが知られている。aの値が予めわかっていれば，せん光の波形$B(t)$を調べることにより実効輝度がわかり，したがって，せん光標識の見透し距離も計算できる。

3.　装置および実験方法

実験に用いたキセノン放電灯および白熱電球（不動光）をそれぞれ光源とする標識の略図を**Fig. 1**に示す。両標識を，これまでの実験に用いた長さ5.5mの集煙箱の一端に取付けた。また，キセノン放電灯（写真のストロボ用のもの）を点灯させるための電気回路を**Fig. 2**に示す。種々の容量のコンデンサーを用いることにより，せん光の強度（ピーク値）を変化させた。なお，電気回路中のチョークコイルはせん光の幅（発光時間）をそろえるためのものである。せん光のピーク値および半値幅の特性を**Fig. 3**に示す。ピーク値はコンデンサーの容量の増加に従い，ほぼ直線的に増加している。なお，ピーク値および半値幅の測定には，視感度補正

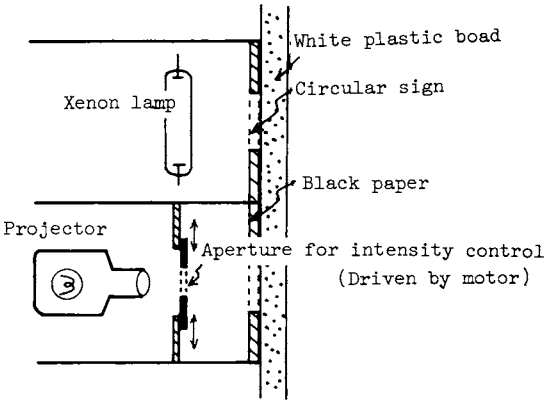


Fig. 1 Apparatus of flashing and fixed sign.

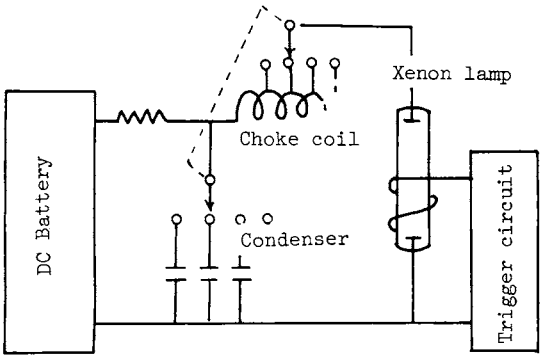


Fig. 2 Operating circuit for flashing sign.

を行った太陽電池およびブラウン管オシログラフを用いた。

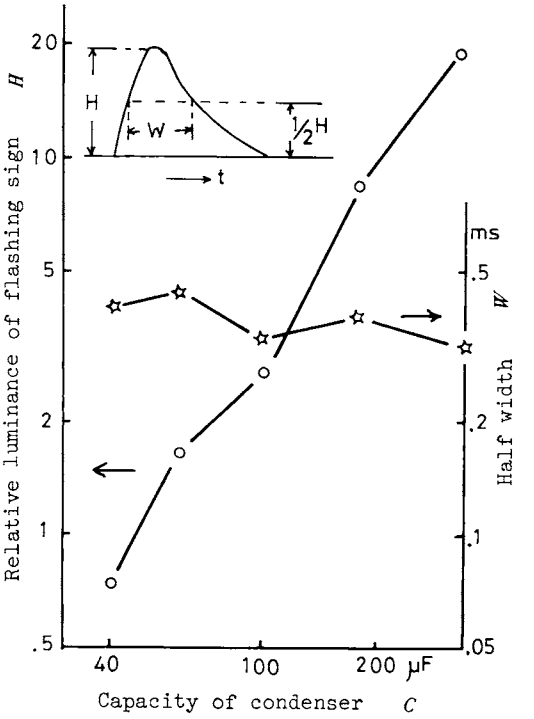


Fig. 3 Flashing property of sign.

集煙箱に種々の濃度の煙を満たし，箱の他端よりガラス越しに標識を観測した。両標識とも視認限界（標識が確認できる限界）になるようにコンデンサーの容量，および不動光の標識の絞りをそれぞれ変化させた。このときのキセノン放電灯の発光周期は1.0～1.5秒とした。

4. 実験結果

コンデンサーの容量とせん光標識の見透し距離との関係を **Fig. 4** に示す。なお，煙濃度 σ と見透し距離 V との積は一定値を示す[2]ので，**Fig. 4** の縦軸は $\sigma \cdot V$ の値で示してある。見透し距離はコンデンサー容量の指数函数的増加に従い，ほぼ直線的に増加している。したがって大容量のコンデンサーを用いれば，大きな見透し距離の得られる標識の製作が可能である。しかし，標識の輝度を極端に高めると標識自身の光の散乱によって生ずる光幕現象（光幕輝度）も強くなる。そのために見透し距離もそれほど延びなくなる。すなわちコンデンサーの容量を増して行くと，**Fig. 4** の曲線の勾配が段々小さくなる。その程度は室内照明光の強度のほかに，煙質や室内の広さなどにより異なる。

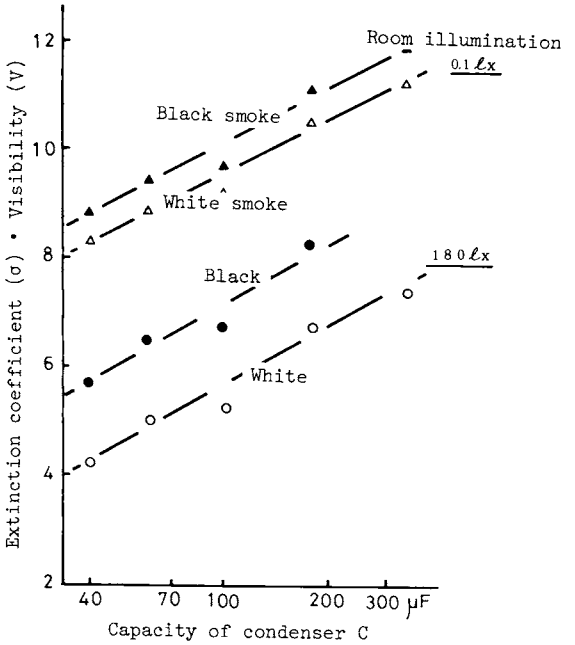


Fig. 4 Visibility of flashing sign.

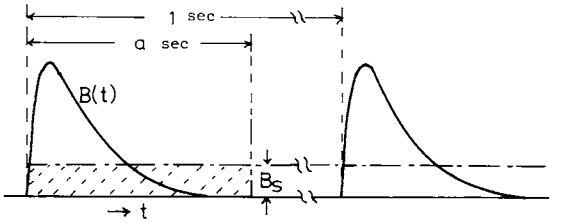


Fig. 5 Comparison of luminance for obtaining same visibilities by flashing and by fixed sign.

B(t) ; Luminance of flashing sign.
Bs ; Luminance of fixed sign.
▨ ; Eqaivalent luminous energy to ∫ B(t)dt.

5. 考 察

上記の実験結果により，廊下や室内で用いるせん光標識の見透し距離も実用的には，$\sigma V \fallingdotseq 15$がほぼ限度と考えられる。それでも現在用いられている市販誘導灯の2～3倍の見透し距離が期待できる。

次に，同一見透し距離の得られるせん光と不動光の発光エネルギーの比較を行ってみた。そのために，まずせん光の発光エネルギーをオシログラフの写真より測定（相対値）した。すなわち，標識の瞬間の輝度を$B(t)$とするときの$\int B(t)dt$を求めた。また，せん光と同一見透し距離の得られる不動光の標識の輝度B_sも，せん光と同様にオシログラフで求めた。

両者の比をaとすると

$$a=\frac{\int B(t)dt}{B_s}$$

となる。上式のaは時間の次元を持ち，せん光の輝度を同一見透し距離の得られる不動光の輝度に換算したときのせん光の等価的な持続時間を表わす（**Fig. 5**参照）。

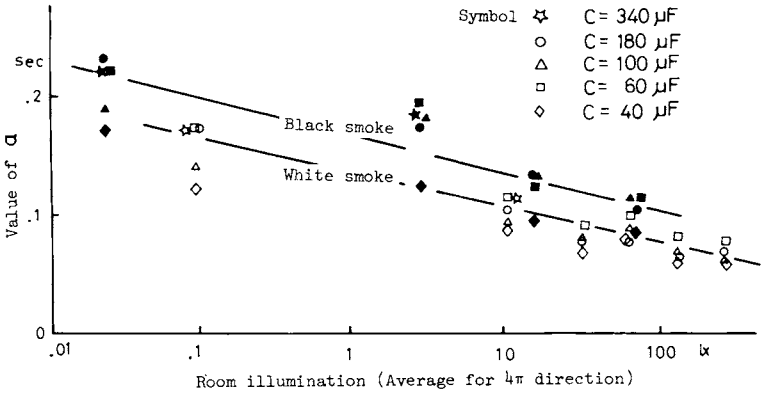


Fig. 6 Relation between value of a and room illumination.

木材のくん焼煙（白煙）および灯油の燃焼煙(黒煙)を用い，集煙箱内の明るさ（室内照明光に相当する）を種々に変えたときの a 値を **Fig. 6** に示す。なお各測定値は12回（白煙），または6回（黒煙）の平均値である。a 値は室内照明の強いときの方が小さい。すなわち，せん光と不動光の発光エネルギーの比が小さい。このことから，停電時よりも通常の照明状態下の方がせん光標識の効果の大きいことがわかる。また白煙中の方が黒煙中よりも a 値が幾分小さい。煙の濃度（コンデンサーの容量の大きな場合ほど高濃度*)）による a 値の差異については，**Fig. 6** の結果からはあまりはっきりしない。

Fig. 6 より a の値は0.06～0.22秒である。したがって，せん光の発光の周期を1秒とした場合，せん光の発光エネルギーは同一見透し距離の得られる不動光の発光エネルギーの約1/7～1/3ですむことがわかる。

6. 結　論

キセノン放電灯を標識灯，あるいは標識の光源として用いたとき，コンデンサーの容量を増すことによって比較的容易に光度または輝度を増すことができる。したがって見透し距離も延ばすことができる。また，キセノン放電灯は標識の光源として利用するよりは，むしろ標識灯として利用した方が高輝度が得られ，煙の中では有効である。しかし極端に高輝度の得られるものを用いても，標識自身の光による光幕輝度も強くなるために見透し距離はそれ程延びない。したがって廊下や室内で用いるせん光標識の見透し距離も，実用的には市販誘導灯の2～3倍が限度と考えられる。

7. あとがき

同一見通し距離を得るためのせん光標識の発光エネルギーは不動光のそれの約1/10ですむこと。さらに，せん光標識は気付き易さの点でも不動光のものよりも有利であることなどから，今後，構造などについての実用化の研究を進めるべきである。

参　考　文　献

1) 神　忠久：消防研究所報告 No.30 p.1 (1970)
2) 神　忠久：消防研究所報告 No.33 p.31 (1971)
3) 神　忠久：日本火災学会論文集 Vol.22 No.1 p.11 (1972)
4) 神　忠久：日本火災学会論文集 Vol.23 No.1 p.1 (1973)
5) 神　忠久：Occasional Report of Japanease Association of Fire Science and Engineering No.1 p.100 (1974)
6) 藤井克人，高橋貞雄他：照明学会誌 Vol.49 p.299 (1965)
7) 藤田芳昌，平山高書他：東芝レビュー Vol.26 No.9 p.1086 (1971)
8) 白土東一，藤田芳昌他：東芝レビュー Vol.28 No.4 p.451 (1973)
9) 大山　正：照明学会雑誌 Vol.52 No.1 p.20 (1968)
10) C.A. Douglas：Illum. Eng., Vol.52 No.12 p.641 (1957)

*) コンデンサー容量 C のキセノンランプの標識の見通し距離 V とそのときの煙濃度 σ との間には，**Fig. 4** より $\sigma \cdot V \propto \log C$ なる関係が見え出される。いま V を一定とすれば

$$\sigma \propto \log C$$

となる。

Visibility through Fire Smoke (Part 3 Visibility of Flashing Sign)

(Abstract)

by T. Jin

(Received April 23, 1975)

This paper deals with experiment on the visibility of a xenon-lamp flashing sign through fire smoke. The visibility increases linearly with the exponential increase of the capacity of condensers.

In case of extreme large capacity of the condensers, the visibility however, increases slightly, because veiling is formed by scattering light caused by sign-light and smoke. Therefore, it is difficult to make flashing signs which have very long visibility in comparison with that of conventional signs.

It is confirmed that luminous energy (time-integration of luminance) of flashing signs is sufficient for about 1/10 of that of fixed signs required to obtain same visibility.

煙中の視程について
(第4報　煙の光散乱係数に関する再実験)

神　忠久

(昭和50年4月23日受理)

1. まえがき

煙の中での視認性の低下は，主に煙粒子が物体が発する光（あるいは反射光）をさえぎることと，煙粒子が室内の照明光，あるいは物体からの光を散乱させ，光幕現象を起させることによって生ずる。この実験の目的は，各種建材より種々な加熱条件の下で発生させられた煙が光をどの程度散乱させるかを求めることにある。

光散乱係数と減光係数との比 k については，すでに第2報[1]で報告した。しかし，装置の構造上の問題から十分な精度での測定ができなかった。今回は，これまでの装置を改定し，再び各種の煙に対しての散乱光の角度分布を測定し，それを基にして散乱係数と減光係数との比を算出した。

2. 散乱係数と減光係数

Fig.1に示すように，微小体積τ〔m³〕の煙層中に，ある方向から入射光輝度L〔cd／m²〕の光が入射したとき，ϕ 方向の散乱光の光度$I\phi$〔cd〕は

$$I\phi=\beta'(\phi)L\tau \qquad (1)$$

ここで，$\beta'(\phi)$：散乱函数〔1／m〕

で表わされる[2]。したがって，この煙層により散乱される全光束F〔ℓm〕は

$$F=\int_{4\pi}I\phi d\omega=\int_{4\pi}\beta'(\phi)L\tau d\omega$$

$$=\sigma_s L\tau \qquad (2)$$

ここで，$\sigma_s=\int_{4\pi}\beta'(\phi)d\omega=2\pi\int_0^{\pi}\beta'(\phi)\sin\phi d\phi$

で表わされる。(2)式のσ_sを散乱係数〔1／m〕と云う。すなわち，散乱係数とは単位体積の煙層に，ある方向から入射輝度1〔cd／m²〕の光が入射しているとき，その煙層により，あらゆる方向へ散乱する全光束のことを意味する。

$k=\sigma_s/\sigma$とおくと

$$k=\frac{2\pi}{\sigma}\int_0^{\pi}\beta'(\phi)\sin\phi d\phi \qquad (3)$$

ここで，σ：減光係数〔1／m〕

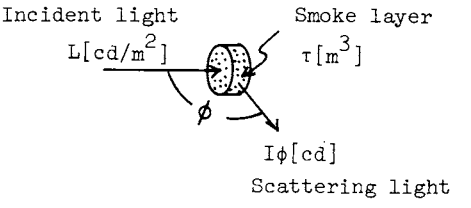


Fig. 1　Sketch of light scattering by smoke

kは，σおよび$\beta'(\phi)$が実測できれば求められる。しかし，$\beta'(\phi)$を求めるためには(1)式のLおよびτ(**Fig. 2** 参照）を正確に測定しなければならない。しかし，これらの値（L：ビーム直径約1.2mm，τ：約5 mm³）を正確に測定することはかなり困難である。むしろ，次のような方法でkの値を求めた方が精度の高いものが得られる。

(1)式において　$L\cdot\tau=\text{const.}$ とすると

$$I\phi\propto\beta'(\phi) \qquad (4)$$

(4)式を(3)式に代入すると

$$k\propto\int_0^{\pi}\frac{I\phi}{\sigma}\sin\phi d\phi \qquad (5)$$

木材を低温加熱したときのくん焼煙（本実験では350℃で加熱している）には，かなりの水分が含まれている[3]ので光の吸収がほぼ無視できるものと考えられる。すなわち，$k=1$と考えてよい。したがって各種建材のkの値は，その建材の煙に対する(5)式の右辺の値と，350℃加熱の木材のくん焼煙に対する(5)式の右辺の値との比から求められる。

3. 装置および実験方法

散乱光の測定装置の略図を**Fig. 2**に示す。前の装置を改良することにより，散乱光の強度が散乱角5°から155°（前の装置では30°～150°）まで測定できるようになり，これによって，見透し距離に強く影響する前方散乱光の測定が可能になった。また，光源にレーザー光を用いることにより，光束密度の強い平行ビームが得られるようになった。

集煙箱（約2 m³）で濃度測定された煙は散乱光の測定装置内の内径5 mmのパイプから吹き出す（集煙箱は幾分加圧されている）。煙粒子は吹出口の真上を通っているHe－Neレーザー光（発振波長0.632μ）を散乱させ，その散乱光の強度を光電子増倍管で検出する。また，煙粒子は吹出口より約5 cm真上にある排煙口（吸引されている）から装置外へ運び出される。検出器の2つのスリットは，散乱を起している煙層全体をどの角度からでもほぼカバーできるようにセットされている。

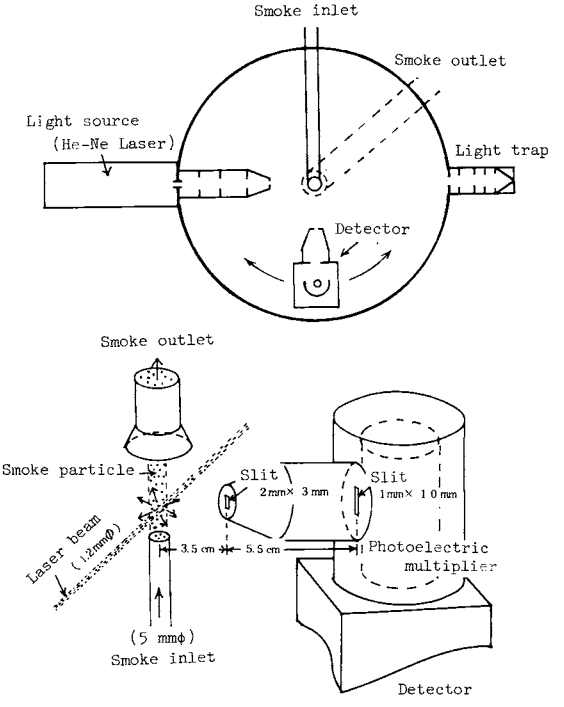


Fig. 2 Apparatus for measurement of light scattering.

4. 実験結果と考察

アクリル，スチロール，塩化ビニールおよび木材のくん焼煙と着炎燃焼煙の散乱光強度の角度分布を**Fig. 3**～**Fig. 6**に示す。図の縦軸の値は検出器の出力（(5)式の$I\phi$に比例する）をそのときの煙濃度（σ）で割ったものである。着炎燃焼煙では，建材の種類により，散乱光の角度分布に幾分差異が認められる。これに対して，くん焼煙では建材の種類による差異がほとんど認められない。このことは粒子の顕微鏡写真の結果とも一致する。[1] また，比較のために灯油の燃焼煙の散乱光強度の角度分布を**Fig. 7**に示してある。建材の着炎燃焼煙とほぼ同様な角度分布を示している。

Fig. 4～**Fig. 7**のデータは，煙濃度が減光係数で0.2～0.6／mのときのものであり，また，すべての測定点は6～10回の実験の平均値である。散乱光強度の角度分布は建材や発煙時の加熱条件が同じでも，発煙後の経過時間により幾分異なる。したがって，**Fig. 4**～**Fig. 7**では，測定時刻が発煙後5～7分のときと8～10分のときのデータの平均値を採用している。測定時刻を発煙後5～10分としたのは，火災時の避難を考える場合，発煙初期の煙の特性が重要なためである。[4]

次に(5)式を用いて算出したkの値（散乱係数と減光係数との比）を**Table 1**に示す。くん焼（白煙）ではプラスチック材の場合もkの値がほぼ1.0とみなせることがわかる。これに対して着炎燃焼煙では，木材，プラスチック材とも0.5前後の値を示している。着炎燃焼のkの値は発煙時の条件，特に空気の供給量により大幅に変化する。すなわち，空気の供給量の少ないときには，kの値はくん焼煙のときの値に近づく。

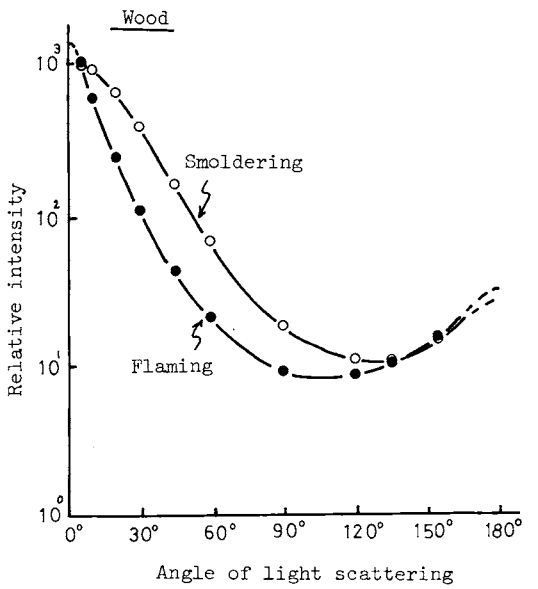


Fig. 3 Relative intensity of angular distribution of light scattering by wood smoke.

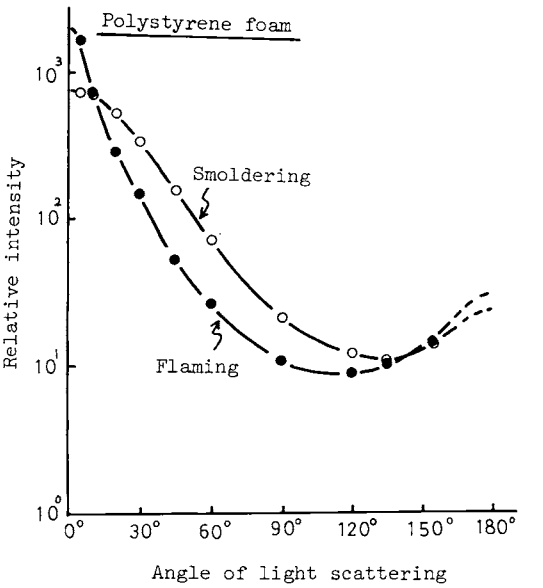


Fig. 4 Relative intensity of angular distribution of light scattering by polystyrene foam smoke.

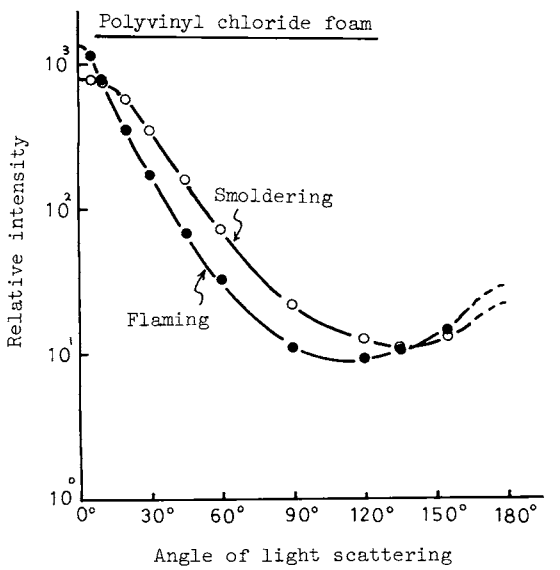


Fig. 5 Relative intensity of angular distribution of light scattering by polyvinyl chloride foam smoke.

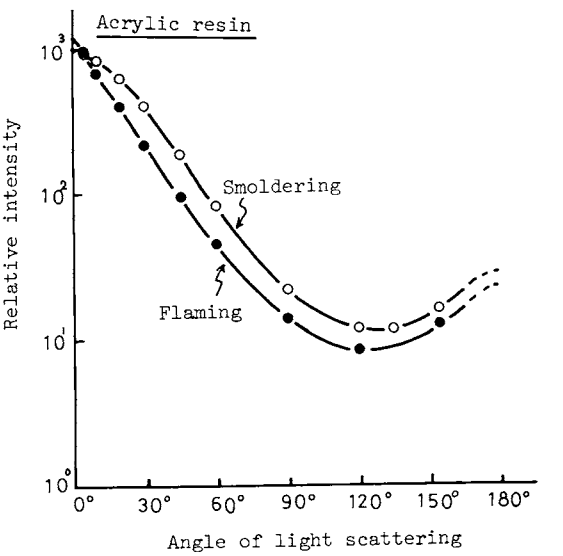


Fig. 6 Relative intensity of angular distribution of light scattering by acrylic resin smoke.

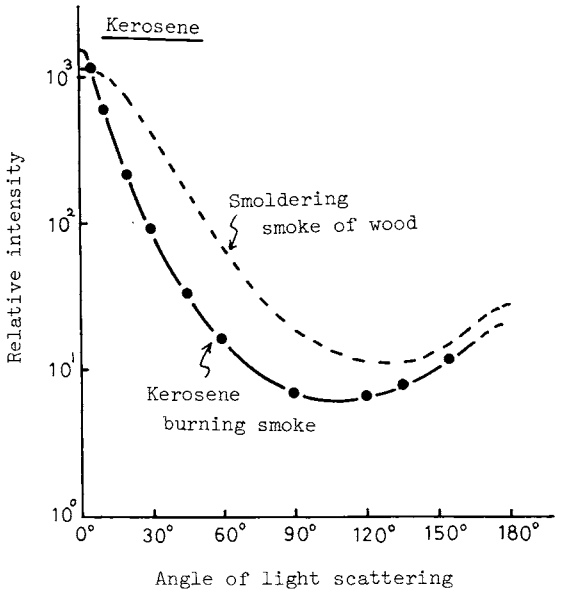


Fig. 7 Relative intensity of angular distribution of light scattering by kerosene burning smoke.

Table 1 Value of k (Ratio of scattering coefficient to extinction coefficient) for smoldering and flaming smoke.

Building Materials	$k(\sigma_s/\sigma)$	
	Smoldering	Flaming
Wood	1.0	0.4
Polystyrene foam	0.9	0.5
Polyvinyl Chloride foam	0.9	0.5
Acrylic resin	1.0	0.6
(Kerosene)		(0.4)

今回の実験では装置の光源に単色光を用いたが，白色光の場合に比べ，kの値に大きな差異が認められなかった[1]。したがって，他の波長に対するkの値も，**Table 2** と大差のないものと考えられる。

5. 結 論

散乱光の角度分布は，着炎燃焼煙では建材により幾分差異が認められたが，くん焼煙ではほとんど差異が認められなかった。

散乱光の角度分布を基にして算出されたkの値（散乱係数と減光係数との比）は，くん焼煙ではプラスチック材の場合もほぼ1.0（木材のくん焼煙を1.0としたとき）の値を示す。これに対して着炎燃焼煙では，木材，プラスチック材共0.5後前の値を示すことがわかった。

参 考 文 献

1) 神　忠久：消防研究所報告 No.33 p.31 (1971)
2) W.E.K. Middleton：Vision through the Atomosphere (1952)
3) 金原寿郎：火災　Vel.15 No.4 p.3 (1965)
4) 守屋忠雄，渡辺彰夫：火災 Vol.17 No.3 p.19 (1967)

Visibility through Fire Smoke (Part 4 Experiment on Light Scattering Coefficient of Various Fire Smokes)

(Abstract)

by T. Jin

(Received April 23, 1975)

Previous study was measurement on light scattering of angular distribution from 30° to 150° by smoke in combustion of various building materials.

Since it is considered that visibility may depend on light scattering of low scattering angle, present paper describes measurement of light scattering of angular distribution from 5° to 155° using a Ne-He laser as light source.

The light scattering by smokes of smoldering wood and plastic materials are almost equal. However, difference between light scattering by smoke of flaming wood and that by smoke of flaming plastic are found.

The ratio of the scattering coefficient to the extinction coefficient is determined from the light scattering. Though the ratio varies with the kinds of building materials and combustion conditions, it may be concluded the ratio is nearly equal to 1.0 for smoldering smoke and about 0.5 for flaming smoke.

火災煙の老化について
(第1報　くん焼煙の減衰について)

神　忠久

(昭和50年4月23日受理)

1. まえがき

廊下や室内に充満した煙が壁面や床面に附着し，時間の経過と共に減衰することは火災実験のときなど，よく経験することである。しかし，その詳細について，特に火災煙の老化についての定量的な研究は，これまで，ほとんど行なわれていない。[1] 火災煙が時間と共にどのような減衰をするかを知ることは排煙，または消火活動を行う場合の重要な問題の一つと考えられる。

本報告では，密閉された箱に煙を満たし，透過光型煙濃度計により煙箱内の濃度の時間的な変化を調べた。また，一部の実験については煙粒子の大きさおよび粒子数濃度の変化をも測定した。

2. 実験装置

煙箱の大きさは約90cm×90cm×180cmの合板製のものである。煙濃度計は光路長84cmのものを用い，その箱の上下方向に取付けた。なお，濃度計の受光器の受光特性（分光感度）は，色ガラスフィルターとの組合せにより比視感度特性に近づけた。煙は木材やプラスチック材を電気炉で加熱することにより発生させた。くん焼煙を得るためにN_2ガスを電気炉に供給した。

煙粒子の大きさや粒子数を測定するための装置の略図を**Fig. 1**に示す。煙粒子を煙箱から小さな測定室に導き，ここで粒子の顕微鏡写真を撮った。また写真の視野に写った粒子の個数を数え，粒子数濃度(相対値)とした。

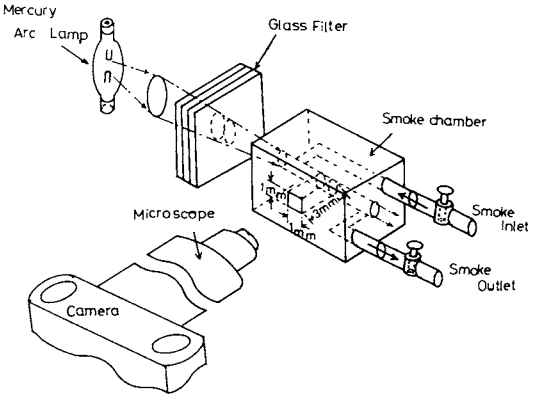


Fig. 1 Apparatus for taking microscopic photographs of suspended smoke particles.

3. 実験結果

(1) 壁面への付着による煙の減衰

壁面への付着の影響を調べるために**Fig. 2**に示すように煙箱に合板を2～6枚挿入し，煙の減衰する速さを濃度計で測定した。その結果を**Fig. 2**に示す。合板を4～6枚挿入しても，煙濃度の減衰する速さが挿入板なしの場合とほとんど変らないことがわかる。合板の代りにセメント板，鉄板を挿入し同様な実験を行ったが，合板の場合と大差がなかった。

今回の実験では挿入板の温度が煙の温度より3～5deg. しか低くなかった。挿入板の温度が煙の温度に比

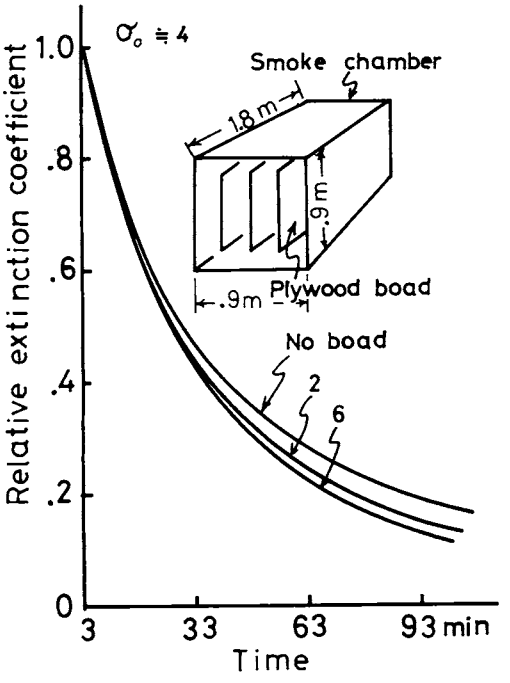


Fig. 2 Decrease of smoke density by adhering of smoke particles to walls.
σ_0 ; Initial smoke density

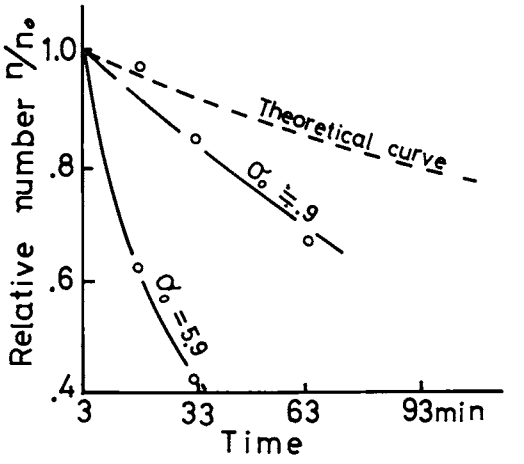


Fig. 3 Decrease of smoke particles by settling.
σ_0 ; Initial smoke density

べ極端に低い場合や煙がかなりの速度で移動しているような場合には挿入板，すなわち壁面の影響が現われてくるものと考えられる。

(2) 沈降による煙の減衰

煙粒子はゆっくり沈降し，やがて床面に附着する。このために粒子数は時間の経過と共に減少する。このときの減衰は次式により示される。すなわち

$$N = N_0 e^{-(v/h)t} \qquad (1)$$

ここで，N：t秒後における粒子数濃度

N_0：$t=0$における粒子数濃度

v：粒子の沈降速度〔cm／sec〕

h：粒子が閉じ込められている箱の高さ〔cm〕

煙粒子の大きさを1.0μ(後述の実測値参照)，密度を1.0g／cm^3(木材のくん焼煙では水分がかなり多い[2])ので）とし，ストークス・カニンガムの式より沈降速度を求めると$v \fallingdotseq 3.5\times10^{-3}$ cm／secとなる。vおよび$h=84$cmを(1)式に代入し，(N/N_0)の時間的変化を求めたものを**Fig. 3**に破線で示す。一方**Fig. 1**の装置により撮影された写真より求めた粒子数濃度（相対値）の時間的変化も**Fig. 3**（実線）に示してある。計算値と実測値との間にはかなりの差異が認められる。したがって，発煙後数十分以内ならば煙の減衰に対する沈降による寄与も比較的小さいと考えてよい。特に室内や廊下に充満した煙の場合を考えると$h=200\sim250$cmとなるので，沈降による寄与が**Fig. 3**の場合よりもさらに小さくなる。

(3) 凝集による煙の減衰

くん焼煙のような液状の粒子[3]の場合には，濃度が濃くなると粒子が互に衝突し凝集を起す。種々の濃度における木材のくん焼煙について，凝集の速度を調べた。

発煙後約3分，18分，33分経過後の粒子について，粒子の沈降する軌跡の顕微鏡写真（露光時間1秒）を撮った。その1例を**Photo. 1**に示す。発煙後長時間経過した煙ほど沈降速度が大きい。すなわち粒子径が増大している。この沈降速度を基にして煙粒子の大きさを計算してみた。

煙箱内の初期の濃度（発煙約3分後）σ_0を減光係数で，それぞれ0.9／m，1.7／mおよび5.9／mとしたときの木材のくん焼煙の粒子径分布の時間的な変化を，**Fig. 4**に示す。くん焼煙粒子の大きさは不変なものではなく，発煙初期の平均粒子は0.5μ以下と考えられるが，凝集などにより時間の経過と共に急速に大きくなる。しかし無限に大きくなるわけではなく，やがてほぼ安定する。そのときの粒子の大きさは煙箱に満した

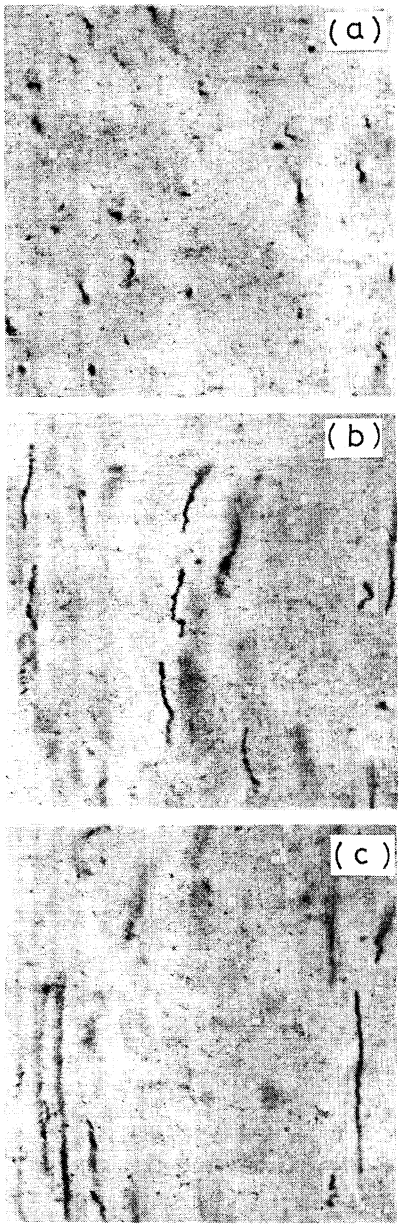


Photo. 1a-c Microphotograph of smoldering wood smoke particles which were settling in air (Exposed time 1 second)

(a) After 3 minutes elapsed from smoke generation

(b) After 18 minutes elapsed from smoke generation

(c) After 33 minutes elapsed from smoke generation

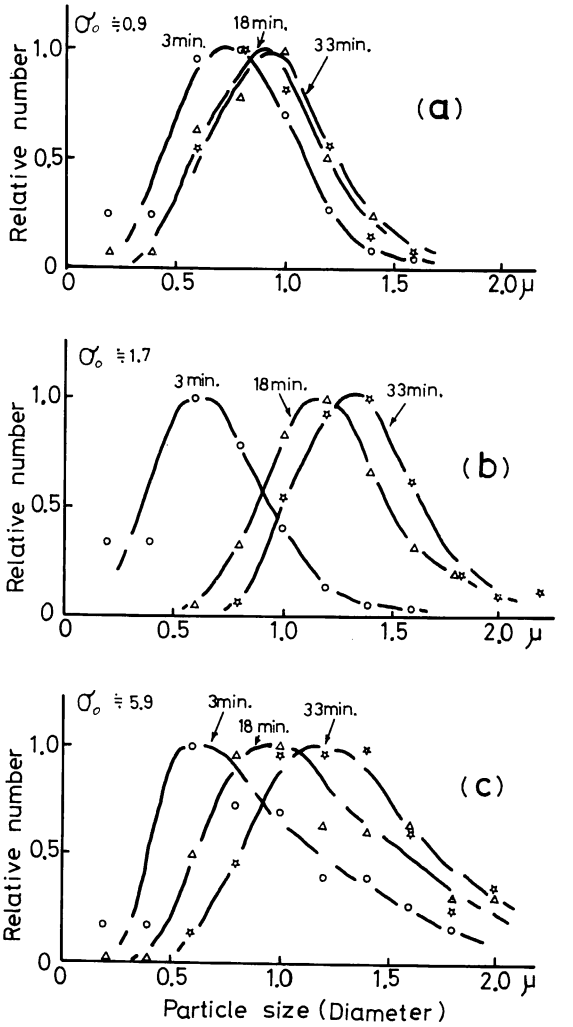


Fig. 4a-c Particle size distribution of smoldering wood smoke (Heating temp. 500°C).

σ_0 ; Initial smoke density

最初の煙濃度に大きく左右されることが**Fig. 4**からわかる。

次に，煙粒子の全体積（相対値）が時間の経過と共にどのように変化するかを調べてみた。その結果を，**Fig. 5**に示す。粒子の全体積は，粒子径の分布および粒子数濃度を基にして計算した。発煙後数十分以内ならば，粒子の全体積に極端な変化が認められない。むしろ，発煙後10分前後経過したときの全体積の方が，発煙初期の全体積よりも大きくなっている。これは発煙時に発生した水蒸気，あるいは極く小さな粒子（顕

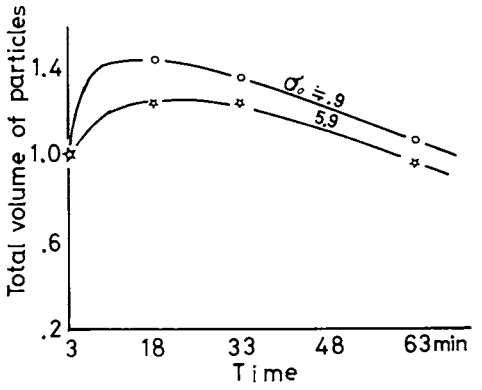


Fig. 5 Variation with time of total volume (relative value) of smoke particles.

σ_0 ; Initial smoke density

微鏡に写らない程度の大きさのもの）が煙粒子に少しづつ吸着し，粒子径が増大したためと考えられる。また，煙粒子の全体積が発煙後10分ごろから時間の経過と共に徐々に小さくなっているが，この減少する速度は沈降による減少速度（**Fig. 3**の計算値）にほぼ見合う。

以上の結果から木材のくん焼煙に関しては，煙の減衰は主に粒子の凝集によるものと考えられる。

4. 減光係数と粒子数濃度

Fig. 6に見られるように透過光型煙濃度計で測られた煙濃度は発煙後の経過時間と共に減衰している。特に濃度の濃い煙のときほど減衰が著しい。この減衰(数十分以内での）は，主に粒子の凝集により個数濃度が減少するために起るものであることが前述の実験からわかる。**Fig. 6**は透過光型煙濃度計で測られた煙濃度（減光係数）と写真測定から求めた粒子数濃度（いずれも相対値）の時間的な変化を示したものである。発煙後数十分以内ならば両曲線はおおよそ一致する。このことは次式からも予想されることである。すなわち，減光係数 σ は煙粒子の個数濃度をN，半径を r とするとき

$$\sigma \propto \sigma \ \pi r^2 N$$

ここでσ_s: 散乱係数

で表わされる。粒子の直径が極端に変化しない範囲では減光係数は個数濃度に比例する。

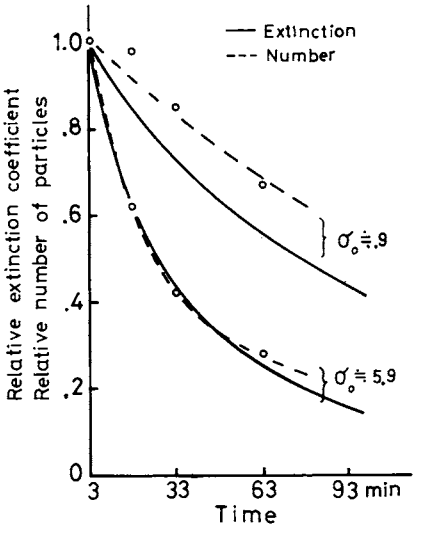


Fig. 6 Relation between extinction coefficient and number of smoke particles per unit space.

σ_0 ; Initial smoke density

5. 考 察

煙の減衰（減光係数）が凝集によって起るものとして，これが単純な式で示すことができるか，否かを検討してみた。凝集による粒子数濃度の減少は次式で示される[4]ことが知られている。すなわち

$$-\frac{dN}{dt}=\alpha N^2 \qquad (2)$$

ここで，α: 凝集係数

粒子数濃度(N)は減光係数（σ）にほぼ比例する(**Fig. 6** 参照）ので，(2)式は

$$-\frac{d\sigma}{dt}\fallingdotseq\beta\sigma^2$$

または

$$\frac{1}{\sigma}-\frac{1}{\sigma_0}\fallingdotseq\beta t \qquad (3)$$

ここで，σ_0：発煙初期（発煙3分前後）の集煙箱内の煙濃度

β：みかけの凝集係数

で示すことができる。

(3)式に実験から得られたσ_0, σおよびtを代入し，煙濃度によりβ値がどのように変化するかを計算してみた。その結果を**Fig. 7**に示す。木材のくん焼煙の場合，煙濃度が減光係数で1.5／m以上の領域ではβ値を一定として取扱えることが**Fig. 7**よりわかる。しかし，それ以下の濃度の場合には，β値は煙濃度により変化することがわかる。したがって，(3)式を用いて煙の減衰の計算を行う際，煙濃度が減光係数で1.5／m以下の場合にはβ値をちく次，補正しながら計算を進めて行く必要がある。なお，発煙初期の煙濃度σ_0によりβの値は幾分異なるが，この差異を無視して計算を行っても大きな誤差にはならない。

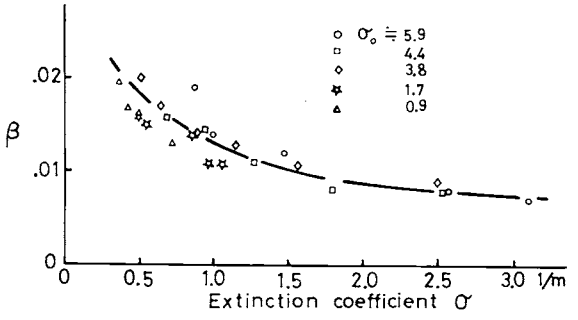


Fig. 7 Relation between apparent coagulation coefficient and extinction coefficient for smoldering wood smoke.
σ_0 ; Initial smoke density

各種のプラスチック材のくん焼煙についても実験値を基にしてβ値を計算してみた。その結果を**Fig. 8**に示す。β値は木材の場合に比べ幾分小さな値を示している。これは，プラスチック材のくん焼煙は木材の場合に比べ，幾分凝集を起しにくいためと考えられる。

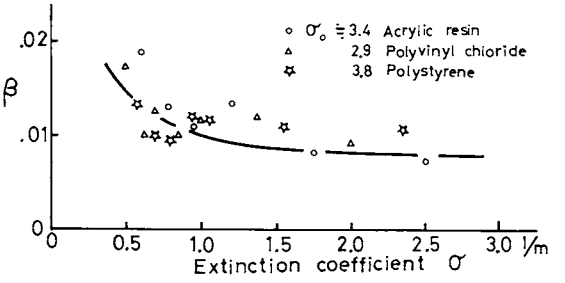


Fig. 8 Relation between apparent coagulation coefficient and extinction coefficient for various smoldering plastic smoke.
σ_0 ; Initial smoke density

6. 結　論

くん焼煙で発煙後数十分以内の場合には，透過光型煙濃度計で測定された煙濃度（減光係数）の減衰は，主として粒子の凝集のために起ることがわかった。プラスチック材のくん焼煙の場合も凝集を起すが，木材の場合に比べ幾分凝集速度が小さい。また，これらの減衰が単純な式で示されることがわかった。

参　考　文　献

1) B.J.Lipofsky, A.E.S.Green：Appl Optics Vol. 9 No.10 p.2372 (1970)

2) 金原寿郎：火災 Vol.15 No.4 p.3 (1965)

3) 神　忠久：消防研究所報告 No.33 p.31 (1971)

4) R.Whytlaw-Gray, H.S.Patterson：*Smoke; A study of aerial disperse systems*, Edward Armold and Co., London (1932)

Decrease of Smoke Density (Part 1 Decrease of smoldering smoke with time)

(Abstract)

by T. Jin

(Received April 23, 1975)

It may be valuable for smoke-exhausting and fire fighting to make clear decrease of smoke density with time in enclosed space.

In the present study, observations on decrease of smoke density in a smoke chamber have been made by using a smoke density meter and buffles. The growth of smoke particle size has also been measured in case of some experiments.

It seems that the decrease of smoke density in initial time range may result mainly from the coagulation of particles for smokes obtained by smoldering wood and various plastics.

超酸化カリウムの湿式合成法

高橋　哲

（昭和50年 5 月15日受理）

1. 序　論

超酸化カリウムKO_2は，潜水艦，宇宙船等の室内空気再生用[1~4]として，又酸素発生式呼吸器用として，その用途が開拓されつつあるが，超酸化物に関する歴史は短かく，今なお，その合成や物性に関する研究が続行されている。

筆者が開発を進めている酸素発生式呼吸器にはこのKO_2を使用するが，KO_2は国産されておらず，輸入することも不可能な実情であるので，自から製造して用いることを余儀なくされた。

呼吸器を開発することが本来の目的ではあるが，興味ある課題として，湿式合成法によるKO_2の製造を研究し，工業規模の合成方法としても実施できる目途をえたので，その合成操作方法を詳述し，かつ熱力学的検討も加えて報告する。

2. 合　成

2．1　はじめに

現在実用化されている製法は，金属カリウムを酸化させて得る方法[5~6]であるが，一方，湿式合成法として，ソ連で開始された水酸化カリウムと過酸化水素とから合成する方法[7~8]も幾つかの発展をみつつあり，さらに有機溶媒中で合成する方法[9~10]もあるが，いずれも製品純度および合成規模の面で，実験室的製法の域を出ていない。

本方法は，原料の入手が容易でかつ簡単に行なえるのではないかとの観点から，湿式法について改良を重ねたものである。

2．2　合成方法

水酸化カリウムと過酸化水素水とからKO_2を合成する方法を湿式法と称するが，合成方法は異なっても，基本的には次の諸反応から構成されている。

水和反応

$$KOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} KOH_{(aq)} + 13.3\text{Kcal} \quad [2-1]$$

中和反応

$$2KOH_{(s)} + H_2O_{2(l)} \longrightarrow K_2O_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 5.7\text{Kcal} \quad [2-2]$$

付加反応

$$K_2O_{2(s)} + 2H_2O_{2(l)} \longrightarrow K_2O_2 \cdot 2H_2O_{2(s)} \quad [2-3]$$

その他に副反応として

分解反応

$$K_2O_{2(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2KOH_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_2 + 17.7\text{Kcal} \quad [2-4]$$

$$H_2O_{2(l)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + \tfrac{1}{2}O_2 + 23.4\text{Kcal} \quad [2-5]$$

そして最後にKO_2に転化する反応として

不均化反応

$$K_2O_2 \cdot 2H_2O_{2(s)} \longrightarrow 2KO_{2(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad [2-6]$$

が挙げられる。

ただし，湿式法として，より実際的には〔2−3〕，〔2−6〕の代わりに，それぞれ次の反応が用いられるのが普通である。

$$K_2O_{2(s)} + (2+n)H_2O_{2(l)} \longrightarrow K_2O_2 \cdot (2+n)H_2O_{2(s)} \quad [2-3']$$

$$K_2O_2 \cdot (2+n)H_2O_{2(s)} \longrightarrow 2KO_{2(s)} + (2+n)H_2O_{(g)} + \tfrac{n}{2}O_2 \quad [2-6']$$

（ここで，$n \geqq 0$）

混合に当っては，〔2−1〕〜〔2−5〕に伴う熱を除去する必要があり，従来の方法では混合を常圧下で行なうため，特に冷却に注意を要した。しかし，混合量が増えると，充分注意しても局部的発熱を避けられず，ここを中心に急速に分解が始まり，液が噴出して失敗に

終ることが多くなる欠点があった。

本稿での方法は，特にこの混合方法について改良を重ねたものであり，さらにこれに付随し一連の操作方法，装置の考案および工夫を行った。

即ち，混合は真空度が10mmHg以下，好ましくは5mmHg以下で行い($H_2O_{2(aq)}$の添加直後に20mmHg位に上昇してもかまわない)，液の沸とうが常時行なわれるよう真空吸引しておく。

沸とうは，水の濃度の低下と温度の降下に伴い間もなく停止するので，この時点から，反応容器に熱を供給し暖める。水の濃度の高い時点で暖めると分解を引起こす。

やがて混合物は湿潤な固体として析出してくるので，これを40℃以下の温度，3mmHg位で乾固させると微細な白色針状結晶塊が残る。

次いで，2～3℃／minの速度で固体の温度を55℃位，実験室では60～63℃まで注意深く上昇させる。この際63℃以上に熱すると，即座に〔2－6′〕の反応が全面的かつ暴発的に起こるのでこれ以下の温度に保たねばならない。この温度で固体が完全に乾燥し，かつ均等な温度になるまで暫時待ち，ローカルヒーター（ガラス管にニクロム線を封入したもの）に通電し，局部を暖めると直ちにこの部分から不均化反応が始まる。黄褐色のKO_2生成帯が同心円状に拡大し続け，この連鎖反応は全固体に伝播する。この不均化反応〔2－6′〕に際し，$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$の温度が63℃以上から開始されると，前述のように暴走的となって系内の圧力上昇を来たし，結果としてKO_2の純度が低下する。

又，50℃以下の場合には，反応速度がきわめて遅くなり，実用的でない。

生成KO_2は，容器を乾燥空気で常圧に戻して取出す。

2．3　合成装置

Fig. 1に実験室的合成装置を示す。

反応容器は1ℓビーカーで，熱媒体としての100%-H_2SO_4を入れた2ℓビーカーに浮かせ，これをマントルヒーター④にのせて供給熱量の調節を行う。

硫酸浴には温度計⑨を挿入し，これを読んで反応容器の第一次の温度の目安とするが，さらに容器中には，混合物温度を知るために，熱電対を封入したガラス棒②，およびローカルヒーター③を投入しておく。

除湿剤⑤は，真空ポンプ内に水が凝縮し，吸引力が低下することを防ぐためのものである。

反応容器の口には時計皿をかぶせ，飛散物がデシケーターを汚さぬようにするとよい。

本実験では

真空デシケーター：内容積50ℓ

真空ポンプ　　：排気量300ℓ／min

の装置を使用した。

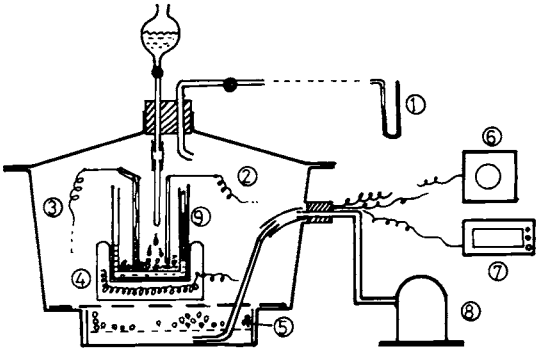


Fig. 1　Laboratory Scale Apparatus for Synthesis

1. Vacuum manometer
2. Thermocouple
3. Glass-rod local heater
4. Mantle heater
5. Absorbent, Molecular sieve 4A
6. Voltage slider
7. Recorder
8. Vacuum pump
9. Thermometer

2．4　工業化試験

別にベンチケールの工業化試験を行ったので，試験装置を**Photo's**に示す。

装置は，基本的には**Fig. 1**のものをそのまま拡大したものであるが，熱供給のためのマントルヒーターに代え，反応釜の底部に温水を循環させるようにしてある。釜の略図を**Fig. 2**に示す。

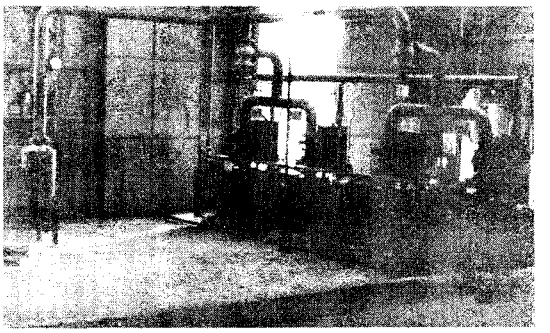
反応容器は，直径40cm，深さ50cmのステンレス製ビーカーで内面にテフロン膜の焼付を施してある。

真空ポンプは，排気量3 m^3／min，5HPのもの2基を用いるが，写真には予備としてさらに2基が準備されている。

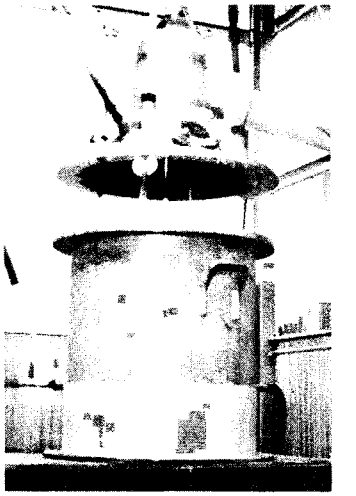
この中規模試験装置は3 kgKO_2／Batch，3 Batch/8 hrの製造能力を有する。

Photo's

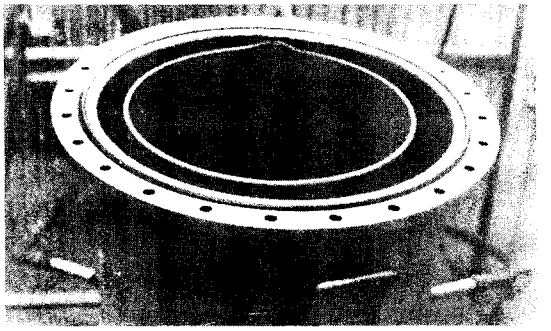
Whole View of a Large Scale Test Apparatus for Industrialization



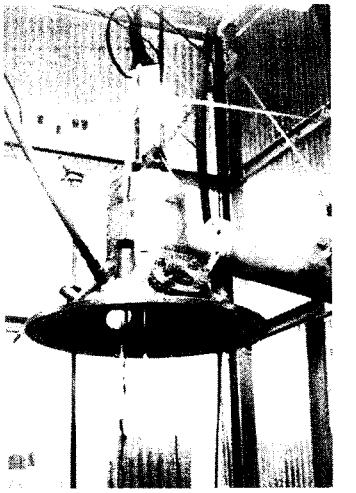
(1) Vacuum Pump Assembly



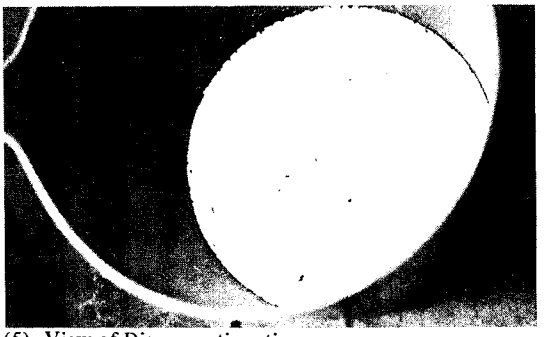
(2) Reaction Chamber



(3) Reaction Vessel (Teflon coated stainless beaker)

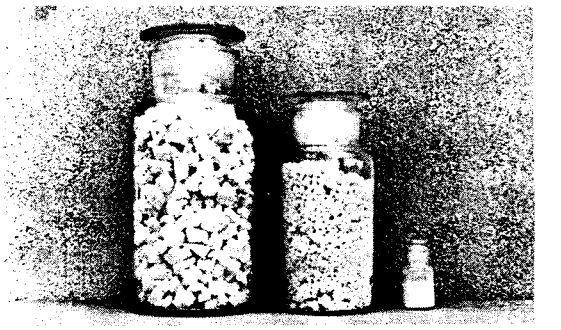


(4) Chamber Cover (with thermocouple, conduit tube and local heater)



(5) View of Disproportionation

(6) View of Crashed KO_2



(7) Porous KO_2 of Different Mesh

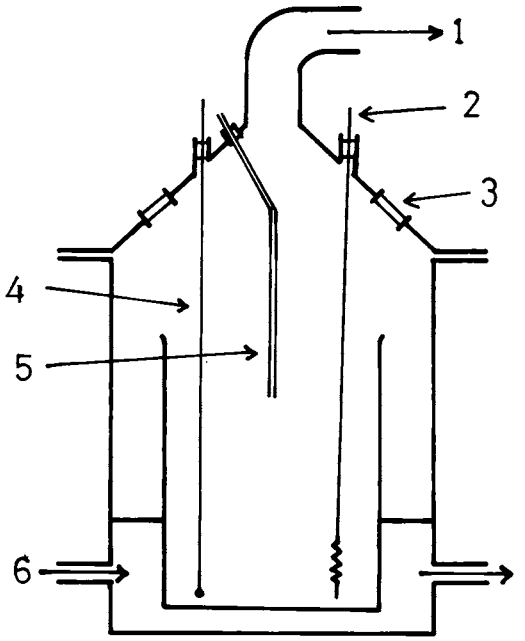


Fig. 2 Schematic of the Reaction Chamber
1. To vacuum pump
2. Local heater
3. Peep-hole
4. Thermocouple
5. Conduit tube
6. Hot water

2．5 合成結果と考察

混合，蒸発，加温，不均化反応に伴う反応温度の代表例を **Fig. 3** に示す。

混合蒸発過程においては液温は上昇せず，むしろ低下してゆくことがわかり，したがって混合分解の危険性が避けられることになるのである。

水酸化カリウムと過酸化水素水の混合物は，きわめて分解し易く，常圧下で液温が20℃を越すと分解をとどめることは不可能である。

Fig. 1 の装置で最大50g(KOH) まで操作可能であるが，20～30gで行なう方が収率（純度）の面からみて確実である。

真空中での混合反応では，過酸化水素が蒸発し，又は分解も考えられるので，混合モル比を変化させ合成純度に及ぼす影響を調べておく必要がある。

そこで多数の合成を行い，モル比が収率に及ぼす影響を調べた。その結果を **Fig. 4** に示す。

試薬の純度も合成結果に大きな影響を及ぼすので，**Fig. 4** のＩとIIは２種類のKOHについて試験したものである。

Fig. 4 は実験室での合成試験成績であり，不均化反

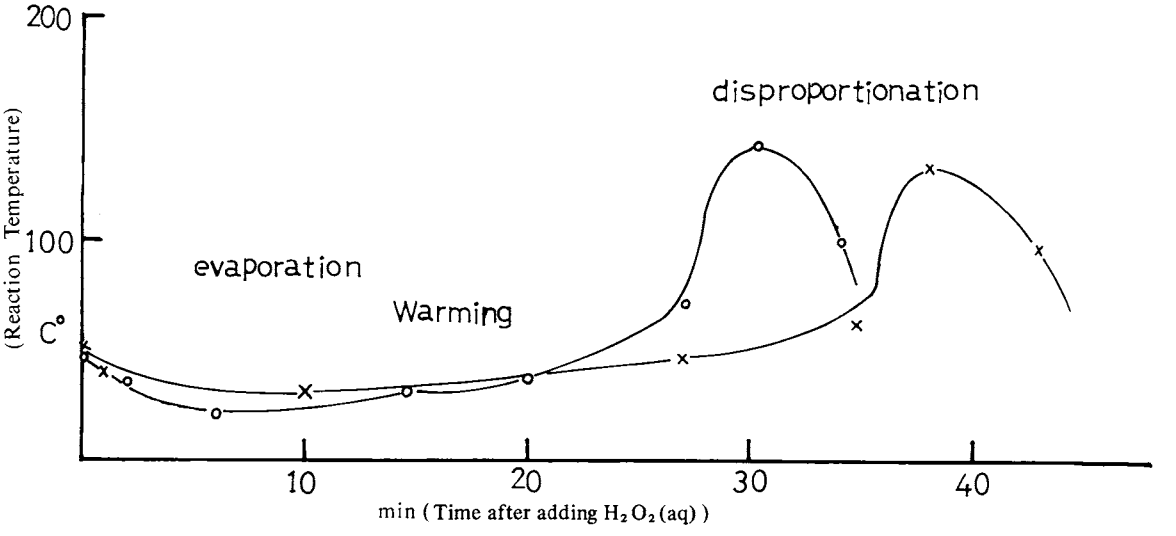


Fig. 3 The Temperature-Time Curve of the new Synthesis Process
○ Addition in two stage
× Addition in one stage

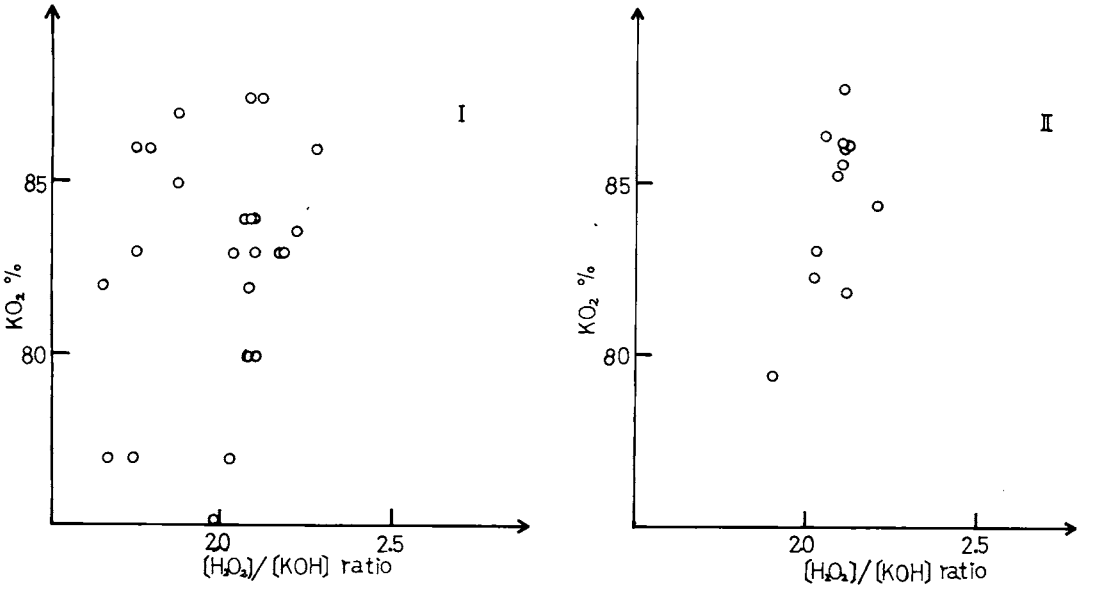


Fig. 4 Relationship between KO_2 Yied and Molar Ratio $[H_2O_2]/[KOH]$
I Used 96%-KOH
II Used 86%-KOH

応中の真空度は分解の経過に応じて変化するので，一定に保つことが困難なため，6～15mmHgの範囲にある。

KO_2の収率と混合モル比〔H_2O_2〕／〔KOH〕の関係は，〔2－2〕と〔2－3〕より理論値 1.5となるのに対し，**Fig. 4**の実験結果は2（$n=1$）位が最良の収率を与えることを示している。工業化試験の結果では1.7（$n=0.4$）で同程度の収率であったが，これは真空ポンプが大容量であり，不均化反応中も圧力上昇を来たさず，常時3 mmHgに保てたためと考えられる。経済上のことも考えればモル比は理論値に近い程好ましいのは当然としても，現実には要求されるKO_2純度に合わせてモル比を決定することができる。収率は装置に大きく依存するので，装置次第でさらに改善できる見込みは十分にあろう。

実験室でもごく少量の合成（KOH，5～10g）ならば，圧力を3 mmHgに保つことができ，この場合には90%位のKO_2が得られる。

収率を良くするための条件は

① $K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$（$n\geqq 0$）を完全に脱水させること。

② 不均化反応移行時の温度を50～63℃に保つこと。

③ 不均化反応中の真空度を上げること，

の三点に留意すればよい。

次に代表的合成操作例を掲げる。

例1

30gの特級KOHを10mℓの水でペーストとする。これを真空デシケーターに入れ，5 mmHgまで圧力を下げる。次に分液漏斗から細いガラス導管を通じ，34mℓの90%－$H_2O_{2(aq)}$を30分位かけて滴下させる。沸とうが治まれば，加温器で内容物が40℃を越えない温度で乾固させ，次いで2℃／minの速度で50℃まで暖め，暫時この温度に保った後，ローカルヒーターに通電すると，この部分から分解が始まり黄色のKO_2が生成する。

所要時間60分，純度85%

例2

30gの特級KOHを使用し，35%－$H_2O_{2(aq)}$の48mℓを例1と同様に導入する。乾固後，固体を60℃に保ち，次

いで部分強熱すると急速に不均化反応を起こしKO_2が生成する。

所要時間55分，純度89%

例3

例2と同じく，KOH粒30gに90%－H_2O_{2aq}30mℓを注加して同様操作を行う。

所要時間50分，純度86%

この方法では，試薬はいずれも高純度のものを使用する必要があり，水道水等が少量でも混入すれば，蒸発工程で黄色に着色（KO_2の生成）し，分解して不純な，通常30～40%の純度のKO_2しか得られない。

KO_2の純度を決定する方法として，精密にO_2^-態酸素とO_2^{--}態酸素に分けて定量する方法は文献[11]に記されているが，実用上は迅速に次のようにして求められる。

すなわち，KO_2は10℃以下の冷水に加えると，次の反応式により⅔量のO_2ガスしか発生しない。

$$2KO_2+2H_2O \longrightarrow 2KOH+H_2O_2+O_2\uparrow \quad 〔2-7〕$$

そこで水中にMnO_2粉末等の重金属酸化物を分散させておき，これに一定量のKO_2を投入すれば全活性酸素が発生するので，発生ガス量を測定して理論値で割れば純度が求まる。

なお，混合過程における過酸化水素の損失量について調べておく必要がある。

このため，常法により得た$K_2O_2\cdot 2.52H_2O_{2(s)}$の一定量を冷水に溶解させ，その一部を取出して硫酸々性で$KMnO_4$滴定によりH_2O_2の量を，又他の一部をHCl滴定してKOHの量を求めた。使用した混合前の試薬のモル比から計算した化学量論比は$K_2O_2\cdot 2.76H_2O_2$であったので失なわれたH_2O_2は6.4%と計算された。

約6.4%の損失は工業的には少なくないが，これが真空中に滴下され，$KOH_{(s)}$と接触混合する以前に気化し失なわれるものか，あるいは混合反応中に分解及び気化するものかについては明らかでない。

以上のように，本方法は湿式のKO_2合成方法として，水酸化カリウムと過酸化水素水とを真空中で混合反応させること，加温器の導入，ローカルヒーターの導入の三点の新らしい考案，工夫によって構成されるものであるが，この結果，従来の方法に比べ

① 冷却装置が不要

② 大量の混合反応が可能

③ 混合危険性の消失

④ 真空混合による熱収支の合理化と加温器導入による乾燥の迅速化

⑤ ローカルヒーター導入による，不均化反応開始の随時化

等の利点があり，工程の大幅短縮，機器および労力の省略が可能となるものである。

2．6 まとめ

KO_2の湿式合成方法として次の方法を完成した。

水酸化カリウム粒，又は水酸化カリウムペーストと過酸化水素水とを真空下で混合反応させ，沸とうが停止した時点で反応容器を40℃以下で暖め混合物を乾固させる。次いで析出固体$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$（$n\geqq 0$）の温度を徐々に50～63℃まで上昇させ，完全に脱水し，かつ均等な温度に暖められた時点を見計らってローカルヒーターで局部加熱を行う。ヒーターを中心として不均化反応が連鎖的に進行し，KO_2を生成する。

3．合成の熱力学的検討

3．1 はじめに

本湿式合成法は，混合に伴う諸反応で発生する熱量を，共に以後の反応の妨げとなる水の蒸発潜熱として有効に利用し除去させることが特徴である。

水酸化カリウム，過酸化水素水について必要かつ充分な濃度や混合割合を決定できることは，実用上の意義もあり，又実験的に得られた合成操作方法の根拠の裏付けを与えるものとしても興味がもたれ，さらにこの混合反応の熱力学的考察についての文献は見あたらないので，理論と簡単な実験の両面から検討を加えることにした。

3．2 理 論

水酸化カリウムと過酸化水素水とを混合反応させた際に放出される熱量と水の蒸発量の関係および不均化反応について検討する。

3.2.1 $K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$の生成エンタルピー，モルエントロピー

化合物$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_2$（$n\geqq 0$，以後PHPで示す）を得る反応は〔3－1〕で示される。

$$\underset{\Delta H_1}{2KOH/l\cdot H_2O}+\underset{\Delta H_2}{(3+n)H_2O_2/m\cdot H_2O}\longrightarrow \underset{\Delta H_3}{K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}}+\underset{\Delta H_4}{(l+m+n)H_2O_{(g)}}+Q_1\,\mathrm{Kcal} \quad 〔3-1〕$$

ここでl, m, $n \geqq 0$

ΔH_1：KOHの生成エンタルピー（$\ell \cdot H_2O$中）

ΔH_2：H_2O_2の　〃　（$m \cdot H_2O$中）

ΔH_3：$PHP_{(s)}$の　〃

ΔH_4^g：$H_2O_{(g)}$の　〃

ΔH_4^l：$H_2O_{(l)}$の　〃

S_3：$PHP_{(s)}$のモルエントロピー

とする。

通常，化合物の生成エンタルピー，モルエントロピーについては，適切な方法を選べば，構成成分のそれぞれの量について加成性が充分成立することが認められているので，$PHP_{(s)}$を分割して，まず$K_2O_{2(s)}$および$H_2O_{2(s)}$を考える。

ΔH_3，S_3に対する寄与として$H_2O_{2(s)}$を選ぶ理由は，結晶状態では分子活動が抱束されており，$H_2O_{2(l)}$より$H_2O_{2(s)}$に関する量の方がより化合態の量として適当と考えられるからである。このような事実は，筆者の計算によれば多数のH_2O付加物に対してよく適用できることが認められている。

したがって，常温298°Kにおける$PHP_{(s)}$のΔH_3，S_3は$K_2O_{2(s)}$の298°Kにおける各量に，$H_2O_{2(s)}$の融点271°Kにおける各量を加えて求める。しかし，さらに真の値に接近する方法として，予測できる範囲内での結合エネルギーの補正も加える。

すなわち

$$\Delta H_3 \simeq \Delta H^{\circ}_{K_2O_{2(s)}} + \Delta H^{271^{\circ}K}_{H_2O_{2(s)}} + \Delta H_B \qquad (3-1)$$

$$S_3 \simeq S^{\circ}_{K_2O_{2(s)}} + S^{271^{\circ}K}_{H_2O_{2(s)}} + \Delta S_B \qquad (3-2)$$

ただし，ΔH_B，ΔS_Bは次式〔3－2〕の結合エンタルピー，結合エントロピーの変化とする。

$$K_2O_{2(s)} + (2+n)H_2O_{2(l)} \longrightarrow K_2O_2 \cdot (2+n)H_2O_{2(s)} + Q_2 \qquad 〔3-2〕$$

さて$H_2O_{2(l)}$について

定圧比熱　$C_p^{\circ} = 21.3 \times 10^{-3}$（Kcal／mol. deg）

融解熱　$\Delta H_f^{271^{\circ}K} = 2.52$（Kcal／mol）

であるので

$$\Delta H^{271^{\circ}K}_{H_2O_{2(s)}} = \Delta H^{\circ}_{H_2O_{2(l)}} + \int_{298^{\circ}K}^{271^{\circ}K} Cp\,dT + (-\Delta H_f^{271^{\circ}K})$$

$$= -44.88 + 21.3 \times 10^{-3}(271-298) - 2.52$$

$$= -47.98 (\mathrm{Kcal/mol})$$

$$S^{271^{\circ}K}_{H_2O_{2(s)}} = S^{\circ}_{H_2O_{2(l)}} + \int_{298^{\circ}K}^{271^{\circ}K} Cp/T\,dT - \Delta H_f^{271^{\circ}K}/271$$

$$= 26.2 + 21.3 \ln 271/298 - 2.52 \times 10^3/271$$

$$= 14.88 \ (\mathrm{cal/mol.deg})$$

と計算される。

一方，〔3－2〕の反応は298°Kで進行する事実から，この反応の自由エネルギー変化ΔG_Bは負とならねばならない。

$$\Delta G_B = \Delta H_B - T_0 \Delta S_B < 0 \qquad (3-3)$$

ここでΔS_Bは，そのほとんど総てをH_2O_2の相変化に負うと考えると，$\Delta S_B = (2+n)\Delta S'_B$として

$$\Delta S'_B = S^{271^{\circ}K}_{H_2O_{2(s)}} - S^{\circ}_{H_2O_{2(l)}} = 14.88 - 26.20 = -11.32$$

$$(\mathrm{cal/mol.deg})$$

これを式（3－3）に代入すると

$$\Delta G_B = \Delta H_B - 298 \times (-11.32) \times (2+n) \times 10^{-3} < 0$$

すなわち

$$\Delta H_B < -3.373(2+n) \ (\mathrm{Kcal})$$

と求まる。

式（3－1），（3－2）に於て$K_2O_{2(s)}$に関する各量は知られており，他の量については上に計算で求めたのでそれ等を代入すると

$$\Delta H_3 \simeq -118 + (-47.98)(2+n) - 3.373(2+n)$$

$$= -220.7 - 51.35n (\mathrm{Kcal/mol}) \qquad (3-4)$$

$$S_3 \simeq 26.0 + 14.88(2+n) - 3.373 \times 10^3 (2+n)/271$$

$$= 30.86 + 2.43n (\mathrm{cal/mol.deg}) \qquad (3-5)$$

これで$PHP_{(s)}$のΔH_3，S_3は理論的に求められた。

3.2.2 $K_2O_2 \cdot (2+n)H_2O_{2(s)}$生成の反応熱

次に〔3－1〕のQ_1を求める。

〔3－1〕の熱収支は次式（3－6）で表わすことができる。

$$-Q_1 = \Delta(\Delta H) = [\Delta H_3 + (l+m+n)\Delta H_4^g] - [2\Delta H_1 + (3+n)\Delta H_2 + (l+m)\Delta H_4^l] \qquad (3-6)$$

ΔH_1，ΔH_2はl, mと関係があり簡単な方程式で示すことができないので，今$l=0$，$m \neq 0$，$n \neq 0$の条件を考えると式（3－6）に数値を入れ

$$-Q_1 = [(-220.7 - 51.35n) + (m+2)(-57.8)] - [2(-101.8) + (3+n)(-45.80) + m(-68.32)]$$

$$= 4.7 + 10.52m - 5.55n \qquad (3-7)$$

nについては，**Fig. 4**の実験結果から求まるので，〔3－1〕が進行するのに許される水の量mは式（3－7）が次の条件を満たせばよい。

$$-Q_1 = 0$$

これは，常温で水を気化させるのに必要十分な条件式である。

3.2.3 不均化反応

次式〔2－6′〕の不均化反応の進行性についてみる。

$$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)} \longrightarrow 2KO_{2(s)} + (2+n)H_2O_{(g)} + n/2\,O_2 \qquad [2-6']$$

この反応のエンタルピー，エントロピー変化ΔH, ΔSは式（3－4），（3－5）を用いて次のように計算される。

$$\Delta H = [2(-67.7)+(2+n)(-57.8)]-[-220.7-51.35n] = -30.3-6.45n \qquad (3-8)$$

$$\Delta S = [2(28.2)+(2+n)(45.1)+n/2(49.0)]-[30.86+2.43n] = 115.7+67.17n \qquad (3-9)$$

したがって〔2－6′〕の自由エネルギー変化ΔGは

$$\Delta G = \Delta H - T_0\Delta S = -64.8-26.5n < 0 \qquad (3-10)$$

となり，かつ式（3－8）により$\Delta H<0$であるからきわめて容易に進行する反応であることが推測され，経験事実を裏付けている。

3．3 実 験

理論的には$PHP_{(s)}$のΔH_3，S_3は比較的簡単に求まったが，次に実験的にΔH_3を求め，これをΔH_3^Eとする。モルエントロピーは比熱の測定から計算できるわけであるが，その測定は行っていないので，必要な場合には理論値S_3を借用して検討をすすめることにする。

3.3.1 $K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$の生成エンタルピー

測定による$PHP_{(s)}$のΔH_3^E，$PHP_{(aq)}$の$\Delta H_{3(aq)}^E$は次のようにして決定できる。

すなわち$PHP_{(s)}$の溶解反応は〔3－3〕で示されるので

$$PHP_{(s)} \xrightarrow{H_2O} PHP_{(aq)} + Q_3(\mathrm{Kcal}) \qquad [3-3]$$

これから式（3－11）が導かれる。

$$\Delta H_{3(s)}^E = \Delta H_{3(aq)}^E + Q_3 \qquad (3-11)$$

一方，$PHP_{(aq)}$は次の反応〔3－4〕，〔3－5〕を行なわせても得られる。

$$2KOH_{(s)} + 3H_2O_{2(aq)} \longrightarrow PHP_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + Q_4(\mathrm{Kcal}) \qquad [3-4]$$

$$2KOH_{(aq)} + 3H_2O_{2(aq)} \longrightarrow PHP_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + Q_5(\mathrm{Kcal}) \qquad [3-5]$$

ここで〔3－4〕，〔3－5〕において，$\Delta H_{3(aq)}^E$以外の生成エンタルピーは既知であり，Q_4，Q_5は実測[12]で求めることができるので$\Delta H_{3(aq)}^E$は算出できる。そしてQ_3も同じく実測可能であるので式（3－11）から$\Delta H_{3(s)}^E$は計算できるはずである。

〔3－5〕からQ_5を求めるため，500mℓのデュワービンに予め希過酸化水素水を入れておき，理論比の水酸化カリウム水溶液を投入して温度上昇を測り，3回の実験の平均値として

$Q_5 = 15.0(\mathrm{Kcal})$ をえた。

一方，〔3－4〕からQ_4を測定するに際し，100％－$KOH_{(s)}$は入手困難であるので96％－$KOH_{(s)}$を使用した。この際の測定値をQ_4'とおくと

$Q_4' = 37.7(\mathrm{Kcal})$ と測定された。

別に，水酸化カリウムの含水率が小さい時には，水和熱は含水率に比例すると考えてよいので，上記のQ_4'は既知の100％－$KOH_{(s)}$の水和エンタルピー変化－12.9 KcalとQ_5から，次のように導出することができ，この理論値をQ_4''とおくと

$Q_4'' = 2\times12.9\times0.96+15.0 = 39.76(\mathrm{Kcal})$ となる。

$Q_4' \simeq Q_4''$だから，実測値Q_4'，Q_5はほぼ正しい値であると考えられる。

したがって，真のQ_4を求めるためにQ_5を採用すると

$Q_4 = 2\times12.9+Q_5 = 40.8(\mathrm{Kcal})$

よって$\Delta H_{3(aq)}^E$は〔3－4〕又は〔3－5〕から

$$\Delta H_{3(aq)}^E = -245.2(\mathrm{Kcal/mol})(n=0) \qquad (3-12)$$

と求まる。

次に，$\Delta H_{3(s)}^E$をうるためには〔3－3〕のQ_3を測定せねばならないが，厳密に$K_2O_2\cdot2H_2O_2$の組成の化合物を得ることは困難であるので，$K_2O_2\cdot2.52H_2O_{2(s)}$を合成し，この溶解熱を測定して

$Q_3 = -7.7(\mathrm{Kcal})(n=0.52)$ をえた。

さて，上に求めた$n=0$および$n\neq0$の場合の$\Delta H_{3(aq)}^E$とQ_3を関係付けるため〔3－3〕を考察してみる。

$PHP_{(aq)}$は希薄水中では$KOH_{(aq)}$と$H_2O_{2(aq)}$との混合水溶液であると考えることができるので，〔3－3〕を次式〔3－3′〕のように表現できる。

$$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{H_2O} 2KOH_{(aq)} + (3+n)H_2O_{2(aq)} + Q_3(\mathrm{Kcal}) \qquad [3-3']$$

〔3－3′〕の熱収支を考えると

$$-Q_3 = 7.7 = [2(-115)+(3+n)(-45.8)]-[\Delta H_{3(s)}^E+2(-68.32)]$$

即ち

$$\Delta H_{3(s)}^E = -230.8-45.8n \qquad (3-13)$$

式（3－13）で$n=0$の時$\Delta H_{3(s)}^E = -230.8$であるので，式（3－12）と比較してみると，$n=0$の時には$PHP_{(s)}$を水に溶解させた時には発熱的であると予測される。

しかし一方，n ＞0.31では逆に吸熱的になると計算できる。

3.3.2 $K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$ 生成の反応熱

式（3−6）からQ_1を求めるため，式（3−13）の$\Delta H^E_{3(s)}$を用いると，$l=0$，$m\neq 0$，$n\neq 0$の条件でQ_1は，

$$-Q_1=[(-230.8-45.8n)+(m+2)(-57.8)]-[2(-101.8)+(3+n)(-45.8)+m(-68.32)]$$
$$=-5.36+10.52m \qquad (3-14)$$

式（3−14）にはnの項が含まれていない。

$Q_1=0$となる条件は

$m=0.5095(\mathrm{mol})=9.17\mathrm{g}(H_2O)$

n=0.6の場合を想定すると，過酸化水素水の濃度〔H_2O_2〕は

$$[H_2O_2]=(2+0.6)\times 34/[(2+0.6)\times 34+9.17]$$
$$=0.906$$

即ち$l=0$の時には，$H_2O_{2(aq)}$の濃度は90.6%が限界で，これ以上高濃度のものを使用すると，発生する熱量を取去ることができなくなり，しかも溶解混合が旨く行なわれなくなるため，PHPの分解を起こすことを意味している。経験的にも，2.5の例1および3は，この推測を支持するものである。さらに，このような理由から，低濃度の$H_2O_{2(aq)}$を使用する際には加温器が必要となる事実も裏付けているといえる。

3.3.3 不均化反応

$PHP_{(s)}$の生成エンタルピーは，実験でえた式（3−13）の値と理論的に求めた式（3−4）の値とはかなり良く一致する。

再び不均化反応〔2−6′〕を論ずるため$\Delta H^E_{3(s)}$を用いると

$\Delta H=-20.24-12n$ と計算でき

また，ΔSとして式（3−9）を採用すると

$\Delta G=(-20.24-12n)-298(115.7+67.17n)\times 10^{-3}$

即ち，〔2−6′〕の反応熱$-\Delta H$は大きな正の値をとり，かつΔGはn，Tにかかわりなく負となるので，理論的に推論したのと同様に，この不均化反応の進行が容易であることが予測できる。

3．4　不均化反応温度

次に真空中での不均化反応温度を計算し，**Fig. 3** の実測値と比べてみる。〔2−6′〕の反応の熱化学方程式〔2−6″〕をつくるにあたり，$PHP_{(s)}$の生成エンタルピーに$\Delta H^E_{3(s)}$を用いると，先に計算したように

$$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}\longrightarrow 2KO_{2(s)}+(2+n)H_2O_{(g)}+\tfrac{n}{2}O_{2(g)}+(20.24+12n)(\mathrm{Kcal}) \qquad [2-6'']$$

そして副反応として

$$2KO_{2(s)}+H_2O_{(g)}\longrightarrow 2KOH_{(s)}+\tfrac{3}{2}O_{2(g)}+10.4\ (\mathrm{Kcal}) \qquad [3-6]$$

の2種類の反応が進行する。

ただ〔3−6〕には

$$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}\longrightarrow 2KOH_{(s)}+(1+n)H_2O_{(g)}+\frac{3+n}{2}O_{2(g)} \qquad [3-7]$$

のように$PHP_{(s)}$から直接，分解する反応も考えられるが，熱力学的には最初と最後の状態で決まるから，結論として〔2−6″〕，と〔3−6〕で計算をすすめる。

〔2−6″〕，〔3−6〕で発生した熱量は，反応系外への流出を無視すると，生成した$KO_{2(s)}$，$KOH_{(s)}$，$H_2O_{(g)}$，$O_{2(g)}$に分配されるはずである。

そこで，いま1モル$PHP_{(s)}$が不均化し，m_1モルのKO_2，m_2モルのKOHが生成したとすると，生成固体中のKO_2の純度ϕは，Miを各成分の分子量とすると

$$\phi=m_1M_1/m_1M_1+m_2M_2=71.1m_1/71.1m_1+56.1m_2 \qquad (3-15)$$

一方，各生成物質の比熱は次のように与えられている。

$C_{PKO2}=18.52$，$C_{PKOH}=14.46$

$C_{pH2O}=9$，　$C_{vH2O}=7$

$C_{pO2}=7$，　$C_{vO2}=5$（cal/mol.deg）(3−16)

そこで具体例として$\phi=0.8$，n=0.6であるような反応を例にとって計算をすすめてみる。

$m_2=2-m_1$は容易に導かれるので式（3−15）から

$m_1\simeq 1.52$，$m_2\simeq 0.48$

となる。

一方，生成ガスの平均比熱$\overline{C}_p$，$\overline{C}_v$については

$H_2O_{(g)}$：$(2+n)-(2-m_1)/2=2.6-0.48/2=2.36$（モル）

$O_{2(g)}$：$n/2+(2-m_1)\times 3/4=0.6/2+0.48\times 3/4=0.66$（モル）　(3−17)

式（3−16），（3−17）から

$\overline{C}_p=8.563$

$\overline{C}_v=6.563$（cal／mol.deg）　(3−18)

と算出される。

そして反応の放出総熱量Q Kcalは

〔2−6″〕から：20.24＋12×0.6＝27.44

〔3−6〕から：10.4×0.48/2＝2.50

であるので，Q＝27.44＋2.50＝29.94となる。Qは，KO_2，KOH，H_2O，O_2に分配される量である。

今T_0°Kで不均化反応を開始させるとし，その時の反応温度をT°Kとすると，残留固体$KO_{2(s)}$，$KOH_{(s)}$に吸収されている熱量$q$calは

$$q=(m_1C_{PKO2}+m_2C_{PKOH})(T-T_0)=35.09(T-T_0) \quad (3-19)$$

故にガスの膨張に消費される熱量R calは

$$R=10^3Q-q \quad (3-20)$$

常圧P_0の下に，Rが混合気体に分配された時の温度をT_1°Kとおくと，気体の総モル数は3.02，$\overline{C}_p$＝8.563であるので

$$3.02\times8.563(T_1-T_0)=R \quad (3-21)$$

一方，常圧P_0の下にT_1°Kであるガスを，圧力Pまで断熱的に膨張させた時の温度がT°Kであるから

$$T_1=T\left(\frac{P_0}{P}\right)\frac{C_p-C_v}{C_p} \quad (3-22)$$

が成立する。

不均化反応温度Tは，式(3−21)に式(3−22)，(3−20)(3−19)を代入して決まる。

具体的に計算すると式（3−21）は，T_0＝328(°K)＝55(℃)として

$$35.09T+25.86T_1=49931.6 \quad (3-23)$$

一方，式（3−22）から

P＝3(mmHg)のとき，T_1＝3.643T

P＝5(mmHg)のとき，T_1＝3.233T

P＝10(mmHg)のとき，T_1＝2.750T　(3−24)

式（3−23）に式（3−24）を代入し計算すると

P＝3のとき，T＝386(°K)＝113(℃)

P＝5のとき，T＝421(°K)＝148(℃)

P＝10のとき，T＝470(°K)＝197(℃)　(3−25)

式（3−25）の不均化反応温度は，反応系外への反応熱の流出は無いと仮定して計算したものであるが，**Fig. 3**の実験値とよく一致する。このように，T_0およびPが小さい時にはTが小さくなる事実は，当然の事ではあるが，工業化試験でも認められており，上述の理論でかなり定量的に説明できるものである。

したがって，先に理論と実験で求めた$PHP_{(s)}$の生成エンタルピーは，ほぼ正しい値であるとみることができる。

3．5　まとめ

KO_2の湿式合成方法の熱力学的裏付けを行なうため，化合物$K_2O_2\cdot(2+n)H_2O_{2(s)}$（n≧0）の生成エンタルピーとモルエントロピーの理論的検討，並びに実験的測定を行った。

そして理論的に化合物の生成エンタルピーΔHt，モルエントロピーStとして

$\Delta Ht=-220.7-51.35n$(Kcal／mol)

$St=30.86+2.43n$(cal／mol.deg)

を得，また実験的に生成エンタルピーΔHeを

$\Delta He=-230.8-45.8n$(Kcal／mol)

と求めた。

ΔHtとΔHeの数値は比較的良く一致したので，これを用いて，湿式合成における水酸化カリウム，過酸化水素の必要濃度を決定することができ，かつ経験事実を説明することができた。さらに不均化反応の進行性並びにその温度についても計算結果から充分な説明ができた。

おわりに，この方法の工業化試験にあたって，これを引受けて下さった日本曹達株式会社，とりわけその準備に奔走頂いた林慎吾氏ならびに実験研究に協力頂いた小林則夫氏を始めとする多数の方々に深く感射致します。

REFERENCE

1) J. Presti, H. Wallman, A. Petrocelli; Superoxide Life Support System for Submersibles, Naval Engineering Journal; pp896-898, December 1967
2) Donald A. Keating, Konrad Weiswurm, Clemens M. Meyer, George W. Filson, Irving H. Lantz; Manned Testing of a semipassive potassium superoxide Atmosphere Control System, U.S. Gov. Rept AMRL-TR-65-194
3) Robert M. Bovard, M.S; Oxygen Sources for Space Flights, Aerospace Medicine, pp407-412, May 1960
4) Verne L. Brechner, Robert O. Bauer, Robert F. Wolff, Robert W. M. Bethune, John B. Dillon; Tests of Potassium Superoxide Canisters in a Small Fallout Shelter, Public Health Reports, Vol.80, No.3, pp225-232, March 1965
5) C. B. JACKSON and R. C. WERNER; Manufacture and Use of Potassium Superoxide, Advances in Chemistry, No.19, pp174-177, 1957
6) Roman R. Miller; US Pat 2,414,116, 1947
7) A.Kh. Mel'nikov, T. P. Firsova; Zhur. Neorg. Khim, *8* pp560-563, 1963
8) ibid
   Reaction of Hydrogen peroxide Vapour with Alkali and Alkaline Earth Metal Hydroxides; Russian Journal of Inorganic Chemistry, pp284-286, March, 1963
9) Andre de Berre et Yvan Berguer; Réactions des superoxides alcalins avec des composés organiques; Bulletin de la Sociéte Chimique de France, No.7, pp2363-2368, 1966
10) George L. Cunningham, Floyd E. Romesberg; US Pat 2,908,552, 1959
11) EDGAR SEYB, JACOB KLEINBERG; Determination of Superoxide Oxygen, Analytical Chemistry, *23*, No.1, pp115-117,1951
12) 日本化学会編, 実験化学講座5, 熱的測定および平衡, P236

Author's Invention 公開特許公報 昭47-21394

U.S. Pat	3,809,746	(May 7, 1974)
Brit Pat	1,384,776	(Feb. 19, 1975)
Ger Pat	2,208,347	(Sept. 7, 1972)

New Wet Method Synthesis of Potassium Superoxide

(Abstract)

Satoshi Takahashi

(Received May 15, 1975)

A new wet process for the synthesis of potassium superoxide (KO_2) has been investigated on a laboratory scale.

This process was successfully expanded to a large scale test for possible commercial production.

In order to explain the experienced phenomena of the synthesis, a thermodaynamic investigation was also performed experiementally as well as theoretically.

1. Synthesis Process

The apparatus used in the synthesis of KO_2 is shown in Figure 1.

Potassium hydroxide granules or a past of potassium hydroxide was reacted with aqueous hydrogen peroxide under reduced pressure to remove water with heat, both harmful for the latter reaction.

When boiling had subsided, the temperature of the reaction vessel was maintained at slightly below 40°C to remove H_2O.

Next, the temperature of solid $K_2O_2(2+n)H_2O_2(S)$ ($n \geqq 0$) was raised between 50 and 63°C at the rate 2 - 3°C/min, to bring the whole mass of solid complete dryness and suitable to initiate disproportionation.

As a final process, the solid was kept at this temperature for a short time, and was heated locally to initiate disproportionation to form KO_2.

A larger scale test for possible industrial application was also performed successfully by the same principle.

The photoes and the schematic of the reaction chamber is shown in photoes and in Fig 2.

The temperature curve from the mixing stage to disproportionation is illustrated in Fig 3.

The relationship between KO_2 yield versus Molar ratio $[H_2O_2]/[KOH]$ is shown in Fig 4.

2. Thermodynamics of Synthesis

The enthalpy (ΔH) of formation and molentropy (S) of K_2O_2 $(2+n)H_2O_2(S)$ ($n \geqq 0$) was determined theoretically and experimentally to explain the experienced phenomena of the synthesis described above.

The theoretical value of enthalpy (ΔHt) agreed closely with the exprimental value of enthalpy (ΔHe) as follows.

$\Delta Ht = -220.7 - 51.35n$ (Kcal/mol)

$\Delta He = -230.8 - 45.8n$ (Kcal/mol)

The molentropy was theoretically calculated as,

$St = 30.86 + 2.43n$ (cal/mol·deg)

It is then possible to calculate the necessary concentration of KOH and H_2O_2 from the said enthalpy, and at the same time, explain the experienced phenomena of the heat balance.

Furthermore, the disproportionation temperature required to produce KO_2 under reduced pressure was calculated and agreed closely with the experimental data.

ハロン2402による浮屋根式タンクのウェザーシール部火災の初期消火

山鹿修蔵，守川時生，栗本裕司

（昭和50年 5 月24日受理）

1. まえがき

石油タンクには通常たんぱく泡を用いた消火設備をつけることになっている。しかし，泡消火設備は起動開始してから実際に泡の放出が始まるまでの時間が長く，さらに泡の放出が始まってから消火が達成されるまでにも，相当の時間を要する。しかも，浮屋根式タンクの場合，泡がウェザーシールのような陰の部分にまでうまく流入するかどうかという点についても疑問がある。そこでこれら泡消火設備の欠点を補う意味において，他の消火設備を併置することが考え出されて来た。

泡以外の設備としては，粉末消火剤，ハロン，二酸化炭素等を用いた設備が考えられるが，粉末消火剤はたんぱく泡との両立性に欠ける面があり，また二酸化炭素はハロンに比べ多量に必要であることもあって，現在のところハロンを用いる方法が一般的である。しかし，ハロンを用いた設備に関する技術的なデータは比較的少なく，実用上の不安もある。

そこで筆者らは，消火剤としてハロン2402を用い，石油タンクのウェザーシール部の模型を用いて，各種のノズルによる消火実験を行ない，必要なデータを集めるとともに，現在設置されている設備の確実性と，その問題点を探って見た。

2. 実験方法

石油タンクのウェザーシール部の断面と，実験に用いた模型の断面とを **Fig. 1** と **Fig. 2** とに示す。断面の巾は30cmで，実際に存在している最大のものに合せた。長さは16mであって，直径10mのタンクの半周に相当する長さを直線状にして用いた。

シールは通常完全に密閉された状態にあるが，火災事故を想定する場合であるから，着火時の小爆発も考慮して，シールの一部を開放した状態とした。したがってこの開口条件として，**Table 1** に示す5種類の条件を組合せて用いた。

火災液面と消火設備配管の間隔は，使用したノズルに適した距離になるように設定した。そして必要に応じ燃焼皿の中に水を入れ，その上にガソリン*を1cmの深さに入れて点火し，試験火災とした。

消火剤容器は内容積380ℓのものを用い，これに自治省令の消火器用消火薬剤の規格と同等のハロン2402消火剤を250kg入れ，窒素ガスで5kg／cm²，Gに加圧した。加圧は5kg／cm²，Gのほか2kg／cm²，Gでも行った。消火剤容器からノズルまでの概略を，**Fig. 3** に示す。消火剤容器とノズルは25Aのパイプでつなぎ，途中にフレキシブルホースと遠隔操作弁とを連結した。

使用ノズルは，スプリンクラー式のもの3種，噴霧ノズル式のもの1種の合計4種である。前者では6個を2.8m間隔に下向きに，後者では3個を5.6m間隔に横向きに取付けた。

消火剤容器は荷重変換器を組込んだ台の上に載せ，実験中の重量変化を記録した。また，消火剤容器およびノズルを取り付けたパイプの両端には，圧力変換器を取り付けて，同様に圧力変化を記録した。そしてその記録結果を解析して，消火剤流量，圧力損失，ノズル圧流量特性等を計算した。また別途ヘッドごとに秒時計により開放の有無と，その時間等を記録した。

* JIS K2201 工業用ガソリン1号（通称ホワイトガソリン）

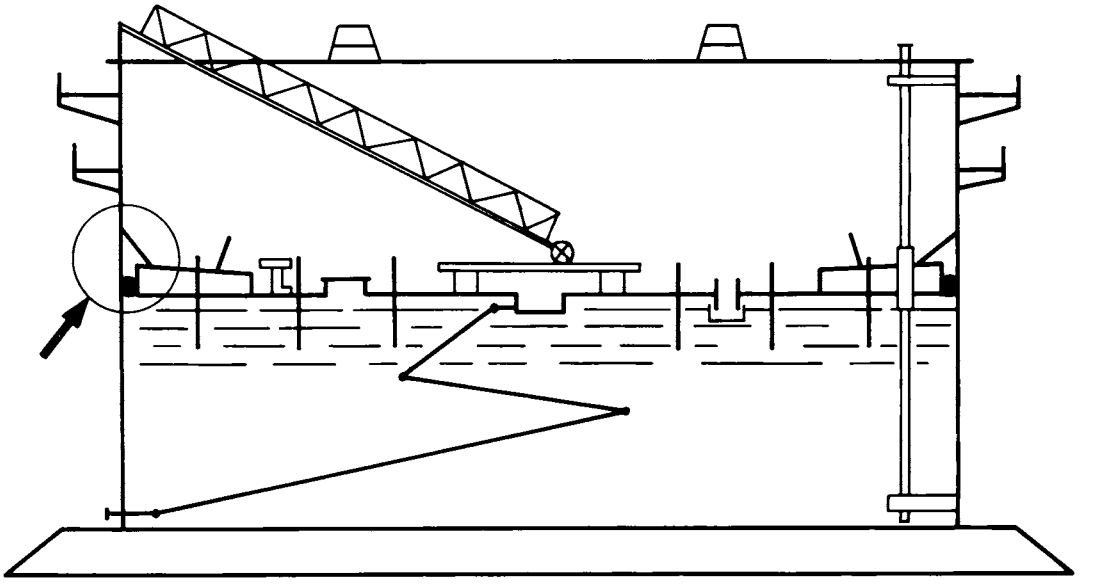


Fig. 1. A sketch of a floating roof petroleum tank.
The arrow shows its weather seal part.

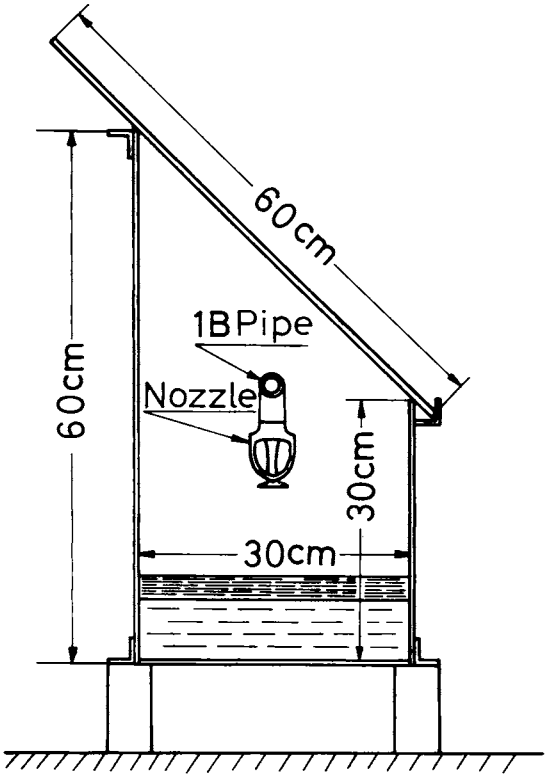


Fig. 2. Cross section of the vessel used in the tests.

Table I. Opening condition of the vessel.

Opening condition of the vessel	Ratio of opening area to roof area	Symbol
Closed	0/12	C.
Very little open	1/12	V.L.O.
Little open	3/12	L.O.
Half open	6/12	H.O.
Opened	12/12	O.

さらに別に燃料のみを燃焼させて，この燃焼容器のこの条件下における燃焼速度を測定した。また燃焼容器の一端から着火して他端に達するまでの時間から液面上の火炎伝播速度を求めた。

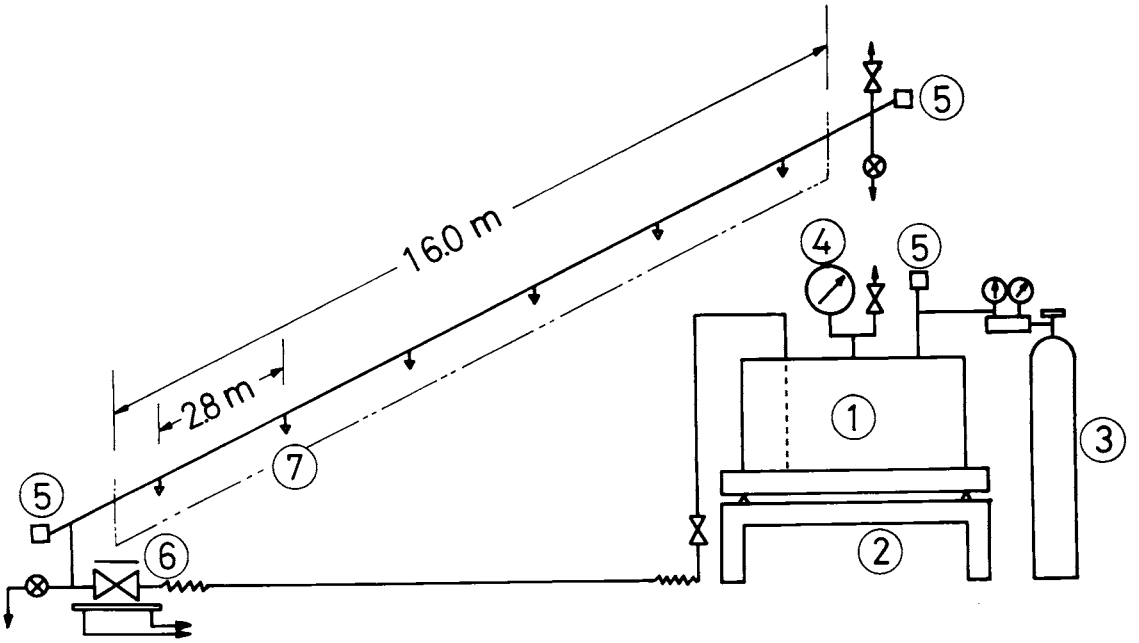


Fig. 3. A schematic diagram of apparatus.

1. Extinguishing agent container.
2. Weighing rack.
3. Gas-cylinder.
4. Pressure gauge.
5. Pressure detector for recorder.
6. Remote control valve.
7. Nozzle.

3. 結果と考察

実験は合計24回行った。結果の概略を Table 2 および Table 3 に示す。この燃焼容器におけるガソリンの燃焼速度は2.4mm／min，また火炎伝播速度は1.8m／s であった。

Table 2. Result of tests by wet pipe method.

Opening condition of the vessel	Nozzle type	Number of nozzle used	Time required to discharge the agent from nozzle after ignition						Extinction time (s)	Weight of agent required (kg)
			1	2	3	4	5	6		
V.L.O.	S-5*	6	57.2	X	X	X	X	X	73.5	2.5
V.L.O.	S-6	6	37.3	35.5	X	X	X	X	41.8	8.7
V.L.O.	S-11	6	22.7	X	X	X	X	X	30.4	38.8
L.O.	S-5&7	3,3	15.3	X	X	14.4	X	X	26.8	18.1
L.O.	S-6	6	24.3	X	X	X	X	X	35.4	8.0
L.O.	S-11	6	13.1	X	X	X	14.3	X	25.0	59.3
H.O.	S-6	6	12.5	X	13.3	X	X	X	19.0	13.8
H.O.	S-5	6	10.0	X	X	X	X	X	94.6	54.0
H.O.	S-11	6	11.8	X	X	X	X	X	50.2	102.8
O.	S-7&5	3,3	12.5	X	17.2	X	X	X	22.4	19.9
O.	S-6	6	12.8	X	X	14.2	X	X	27.8	23.7
O.	S-11	6	8.3	X	X	X	X	X	39.8	89.7

*S: Sprinkler type nozzle

Table 3. Result of tests by dry pipe method.

Opening condition of the vessel	Nozzle type	Number of nozzle used	Time required to discharge the agent from nozzle after ignition						Extinction time (s)	Weight of agent required (kg)
			1	2	3	4	5	6		
C.	S-6*	6	X	X	X	92.1	X	X	116.2	41.5
O.	S-6	6	21.1	19.0	X	12.5	13.7	16.2	28.2	43.6
O.	S-6	6	20.1	18.5	29.6	19.4	13.4	13.8	37.2	26.1
V.L.O.	F-2.5**	3							13.8	22.5
L.O.	F-2.5	3							16.5	25.1
H.O.	F-2.5	3							15.8	23.5
O.	F-2.5	3							19.0	25.4

*S: Sprinkler type nozzle　　**F: Fog type nozzle

開放式の噴霧ノズルの場合には予燃時間を20sとしたが，閉鎖式スプリンクラーヘッドの場合にはヘッドの作動時間によりまちまちであった。一般には点火した部分に最も近いものが作動し，その作動により炎が抑えられて，他のヘッドが作動する例は少なかった。そのため相当距離消火剤が流れないと消火しない例もあった。しかしDry配管の場合には作動後消火剤の放出までにやゝ時間のおくれがあるので，多くのヘッドが作動した。噴霧の場合は当然全数より放出された結果である。

スプリンクラーヘッドの口径の大小は，消火効果にあまり影響がなく，むしろ口径の大きい方が消火剤流量が多いだけに薬剤が無駄になることが多かった。また作動までの時間が加熱条件によって一様でなく，かつ全部が一斉に開くことにはならないので，作動後消火するまでの時間にも長短があり，薬剤使用量が大巾に変化した。

一方，噴霧ノズルにおいては，一斉に放出するので消火時間がほゞ一定（もちろん流量も一定）であって，薬剤使用量もほゞ一定となった。しかし，この方式を実用に供するには，別に火災を検知する方法につき別途考慮する必要がある。

現行の法規制では，今回の実験のような細長い形状のものに対する備蓄薬剤量は，火災巾0.6m以下は0.6mで計算することになっているので，今回の実験の場合は9.6m²分の薬剤を備蓄する必要がある。消防庁の指導資料[1]によれば，ハロン2402については5kg／m²であるが，この薬剤量は0.3kg／s／m²以上の性能で10s以上放射することが条件となっている。しかし，現実の消火時間が20sもかかる場合もあることを考えるとこれでは不十分で，現に48kg（5kg／m²×9.6m²）では不足する例があった。

一般火災対象物に対する法令における準危険物第4類に対しての新しい規制[2]では，8.8kg／m²となり，この量を30sで放射できる平均流量で放射することになったが（備蓄量8.8kg／m²×9.6m²×1.1≒93kg），この量であればこの実験結果から見ても十分と考えられる。危険物第4類に属する石油類を収納するタンクに対しても，この改正規定と同じ水準の性能規制が早期に適用されることが望ましい。

なお，スプリンクラーヘッドの口径は余り大きくないことが望ましい。

4. 結　論

石油タンクのウェザーシール部内に発生する火災を，ハロン2402消火剤を用いた消火設備により初期消火するモデル実験を試みた。スプリンクラーヘッドの種別，口径の大小，または噴霧ノズルを用いても，いずれも消火することができた。しかし，薬剤量，ノズル口径については，多少の改良が必要である。

引　用　文　献

1) 消防庁予防課：「製造所等の消火設備に関する資料（その1）」昭和46年2月

2) 昭和49年自治省令第40号：昭和49年12月2日

Effectiveness of Halon 2402 as Incipient Fire Suppressant for Floating Roof Petroleum Tank

(Abstract)

by S. Yamashika, T. Morikawa and H. Kurimoto

(Received May 24, 1975)

A series of tests was conducted to examine the effectiveness of halon 2402 for suppressing the incipient stage of fire within the weather seal space of the floating roof petroleum tank. The actual weather seal space was simulated by a long rectangular steel vessel, 30 cm wide and 16 m long, provided with slated roof plates, which were partly or totally removable. With model fires of burning gasoline in this vessel under various opening conditions of roof plates, the halon was applied through a fixed array of nozzles either of sprinkler-head type or fog-discharge type. In every run of the tests, halon 2402 could successfully extinguish the fire. As regards the types of nozzles tested, the fog-discharge nozzles compared favourably with the sprinkler heads by affording more reproducible extinction time and less consumption of the halon.

ビル火災における階段室の加圧排煙実験について

神　忠久，島田裕久，竹元昭夫

（昭和50年 5 月28日受理）

1.　まえがき

高層建築物火災では，熱気煙や有毒ガスが階段室，その他の避難路に充満することがある。そのために上階内在者は避難路を絶たれ，生命の危険にさらされることが多い。このような場合に，建物の外部から強制送風することにより，階段室を煙，ガスの侵入からまもり，これを避難路として確保することが可能か否かを実火災実験で検討してみた。

この排煙方策に関する実大火災実験は，科学技術庁特別研究促進調整費による「高層複合用途建築物の火災煙害の防止に関する研究」として建設省建築研究所および通産省製品科学研究所と共同で行った研究の当研究所の分担項目であり，東京消防庁の協力を得て実施した。

2.　実験の概要

2．1　実験建物および可燃物

実験は鉄筋コンクリート構造５階建の建物の１区画（床面積約225m²）で行なった。火災室は２階とし，火災時に逃げおくれた者のいる室（被救助者室）を５階とした。したがって，１，３および４階は階段室を除き実験には使用されず，階段室・廊下間は扉またはシャッターで仕切った。また送風は１階玄関から行なった。

火災室の開口部として，３ヵ所の窓（高さ2.4m，幅

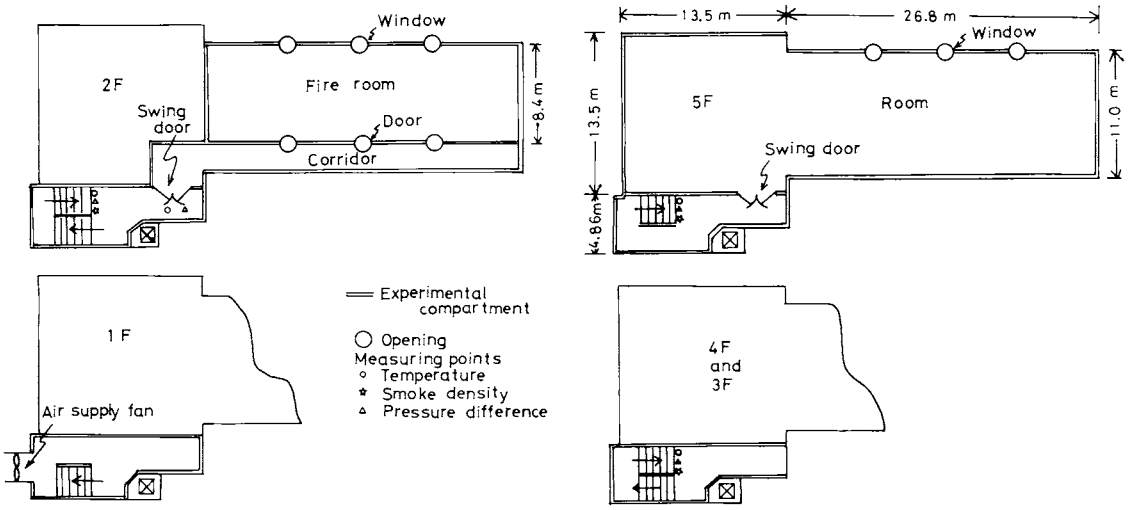


Fig. 1 Plan of Building used for fire experiment.

1.1m）を開放し，また，被救助者室に想定された5階でも3ヶ所の窓（高さ0.8m，幅1.5m）を開放した。実験に使用された建物の平面図の略図を **Fig. 1** に示す。

一方，火災室内の可燃物としては衣料約2 t，木材（廃材）約2 tを用い，火災荷重は約20kg／m²となった。なお，可燃物として衣料を多く用いたのはデパートの衣料品売場などの火災を想定したものである。火災室内の可燃物の状態を **Photo. 1** に示す。

Photo. 1 View of combustibles in fire compartment.

2．2　送風機

実験に用いた送風機は静圧100mmAqのときの送風量が1000m³／minのシロッコファンで，これを37kWの電動機で駆動した。なお，送風量はダンパーの操作により100m³／min程度まで下げることができる。

送風機の吹出口と建物の間は長さ3m，直径1mのじゃ管で連結した。なお，連結部の建物の扉は合板に取換え，それにじゃ管を取付けた。送風機および建物との連結部分の写真を **Photo. 2** に示す。

2．3　測定項目

階段室内での測定は温度，煙濃度，圧力，風速について行ない，各測定素子は床上約1.5mの高さに固定した。各測定素子の取付けた場所を **Fig. 1** に示す。なお，しゃ煙時の諸条件を求めるために，火災室廊下・階段室

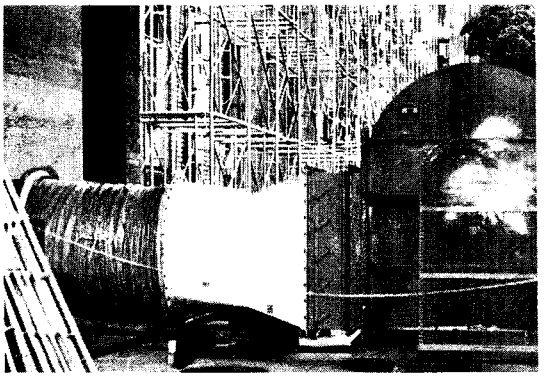


Photo. 2 View of air supply fan.

間の扉の内外での差圧および温度（床上20cmおよび190cmの高さ）の測定も行なった。

2．4　実験方法

点火より30分間は，煙の発生と流動の性状（建研担当）およびガス分析（製科研担当）に関する実験が行った。

煙・ガスの発生速度がほぼ定常状態に達し，火災室からの煙が階段室および上層階の室内に充満した時点で，電動送風機により1階階段室（以下，1階は1Fと略記）に送風を開始した。火災階廊下・階段室間の扉より階段室へ噴出する煙が，送風量や2Fおよび5Fの階段室の扉の開閉条件によって，どのように変化するかを調べた。送風量，2Fおよび5Fの階段室の扉の開閉条件を **Table 1** に示す。

Table 1. Smoke stopping effect at swing door under some condition of opening and air supply.

Air supply (m³/min)	Opening condition of swing door on 2nd and on 5th floor		
	Condition (I) Full open	Condition (II) Half open	Condition (III) closs*
1000	○		
600	☆	○	
440		△	○
310		☆	○
220			○

○: Smoke stopping
△: Unstable
☆: No stopping

* 2nd: closs, 5th: half open

3．実験結果

点火約30分後に1000m³／minの送風を開始したが，送風と同時に火災階の階段室の煙はなくなり，上層階の階段室も1分程度で煙はほぼなくなった。また各階段室の温度も送風開始後1，2分で避難可能な温度まで低下した。送風開始前後における各階段室の煙濃度（減光係数）および温度の変化をそれぞれ **Fig. 2** および **Fig. 3** に示す。なお，階段室内の風速はかなり乱れて（不均一）おり，1階層当り1～2点の測定では有

意義な結果を得ることができなかった。

次に２Ｆおよび５Ｆの階段室の開閉条件を**Table 1**に示すようにＩ→II→IIIの順序で変えてゆき，これに対応して送風量も最大1000m³／minから段階的に下げていきながら，２Ｆ階段室の扉でのしゃ煙の良否を観測した。その結果，次のような事がわかった。しゃ煙限界の送風量は扉の開閉条件に大きく左右されること。例えば，条件Ｉ（２Ｆ，５Ｆ共扉が両開きの状態）では送風量が600～1000m³／minの間にしゃ煙限界があり，条件II（２Ｆ，５Ｆ共扉が片開きの状態）では440m³／min 前後にしゃ煙限界のあることがわかる。なお，送風時の火災室および火災階廊下の温度はそれぞれ650 ℃，230℃（いずれも平均値）であった。

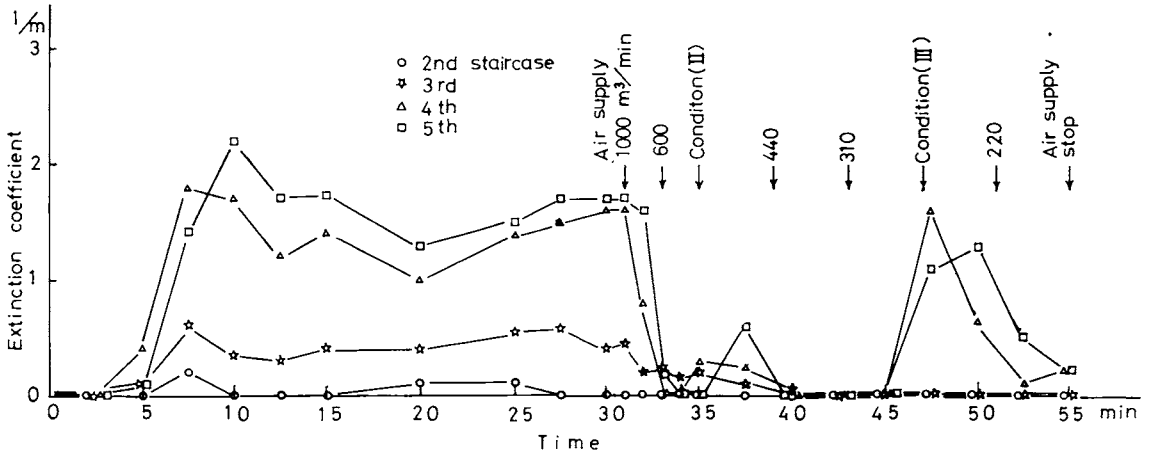


Fig. 2 Smoke density at a helght of 1.5 m above the floor in staircase under some condition of opening and of air supply.

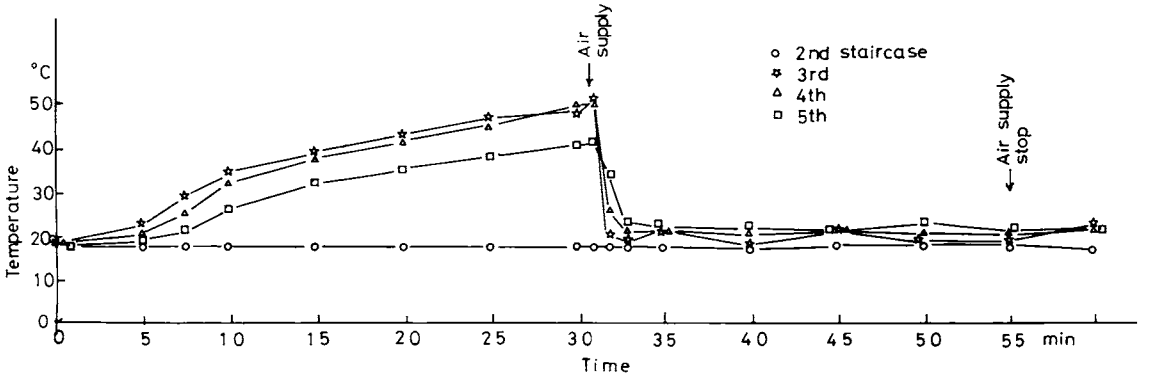


Fig. 3 Temperature at a height of 1.5 m above the floor in staircase under.

4. 考　　察

ここで，しゃ煙限界の送風量を理論的に求めてみる。2Fの階段室の扉でしゃ煙するためには，火災階各部での圧力分布が**Fig. 4**のようになることが必要である。また2F各室の開口部を流出入する空気量が**Fig. 4**のとおりだとすると，これらの間に次式のような関係が成立する。[1)2)]

$$Q_{FO}-Q_{OF}=Q_{CF}-Q_{FC} \qquad (1)$$

$$Q_{CF}-Q_{FC}=Q_{SC} \qquad (2)$$

ここで，$Q_{OF}=\frac{2}{3}\alpha(X-H_O)^{\frac{3}{2}}B_W\sqrt{2g\gamma_O(\gamma_O-\gamma_f)}$

$Q_{FO}=\frac{2}{3}\alpha(H_W+H_O-X)^{\frac{3}{2}}B_W\sqrt{2g\gamma_f(\gamma_O-\gamma_f)}$

$Q_{CF}=\frac{2}{3}\alpha Y^{\frac{3}{2}}B_C\sqrt{2g\gamma_c(\gamma_c-\gamma_f)}$

$Q_{FC}=\frac{2}{3}\alpha(H_C-Y)^{\frac{3}{2}}B_C\sqrt{2g\gamma_f(\gamma_c-\gamma_f)}$

$Q_{SC}=\frac{2}{3}\alpha H_S^{\frac{3}{2}}B_S\sqrt{2g\gamma_s(\gamma_s-\gamma_c)}$

α：流量係数（0.70を採用）

$H_O=0.9$m，$H_W=2.4$m，$H_C=2.5$m，$H_S=1.9$m

B_W（窓の幅）$=3.4$m，B_C（火災室・廊下間の扉の幅）$=2.4$m，B_S（廊下・階段室間の扉の幅）$=1.5$m，T_F（火災室の温度）$=650$℃，T_C（廊下の温度）$=230$℃，T_S（階段室の温度）$=20$℃，T_O（外気の温度）$=14$℃，γ_f（火災室の空気の密度）$=0.38$kg／m³，γ_c（廊下の空気の密度）$=0.70$kg／m³，γ_s（階段室の空気の密度）$=1.20$kg／m³，γ_o（外気の密度）$=1.23$kg／m³

(1)，(2)式が成立するような中性帯の位置 X，Y を逐次近似法で求めてみた。その結果

$X=1.5$m，$Y=2.0$m

となった。また，しゃ煙扉を通過する風量 Q_{SC} は

$Q_{SC}=6.29$kg／sec

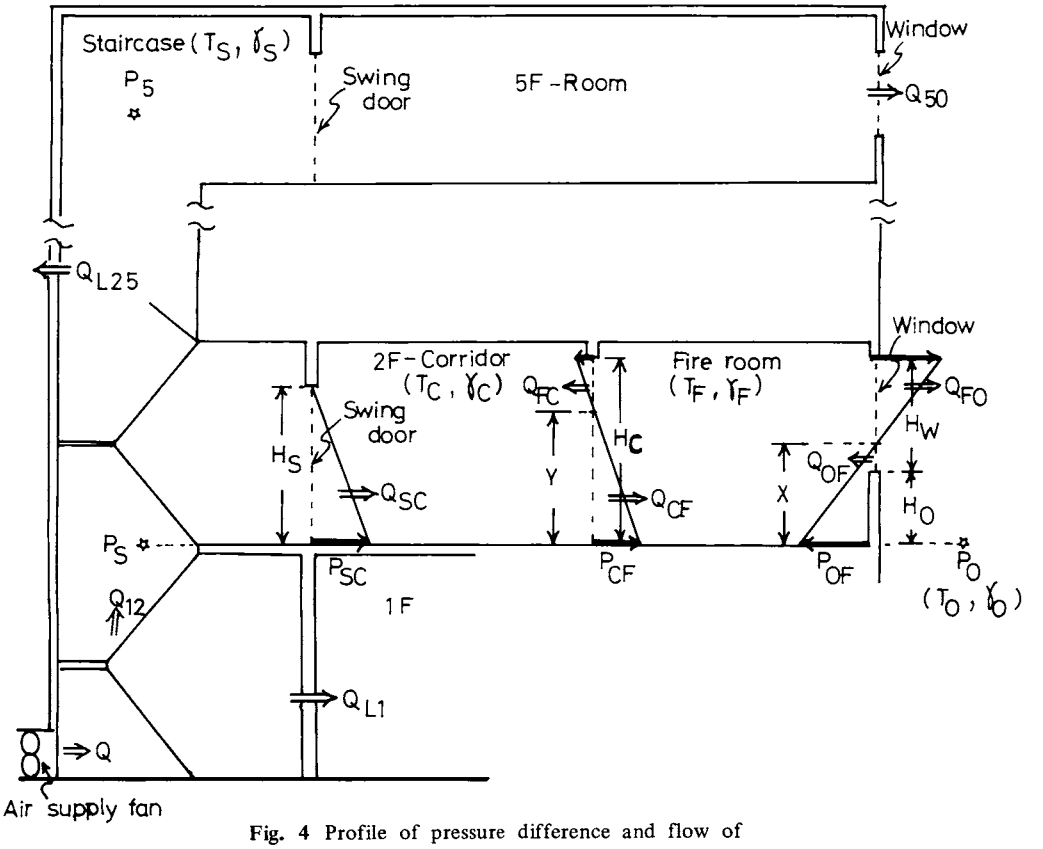


Fig. 4 Profile of pressure difference and flow of supplied air under condition of smoke stopping at swing door of 2nd floor.

次に，2F階段室の床面での圧力P_Sは，同一レベルでの外気の圧力をP_Oとすれば

$$P_S = P_O - P_{OF} + P_{CF} + P_{SC}$$
$$= P_O + 0.33\text{kg}/\text{m}^2\ (\text{または mmAq})$$

ここで，$P_{OF} = (\gamma_o - \gamma_f)X = 1.28$

$P_{CF} = (\gamma_c - \gamma_f)Y = 0.64$

$P_{SC} = (\gamma_s - \gamma_c)H_S = 0.95$

となる。また，2Fの床面より5Fの窓までの高さH_{25}が約13mあるので，5F階段室での圧力P_5は2F～5F間の階段室の温度を一定とすれば

$$P_5 = P_S - \gamma_S H_{25}$$

となる。したがって，5Fの階段室と外気間の圧力差P_{50}は

$$P_{50} = P_5 - (P_O - \gamma_o H_{25})$$
$$= 0.72\text{kg}/\text{m}^2\ (\text{または mmAq})$$

となる。今回の実験建物は階段室の断面積が大きいので，階段の流量抵抗がほぼ無視できる。したがって，5Fの窓からの空気の流出量Q_{50}は

$$Q_{50} = \alpha A_5 \sqrt{2g\gamma_S P_{50}}$$
$$= 7.32\text{kg}/\text{sec}$$

ここで，$\alpha A_5 = \dfrac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{1}{\alpha A_{51}}\right)^2 + \left(\dfrac{1}{\alpha A_{52}}\right)^2}}$

A_{51}：5F扉の面積（3.6m²）

A_{52}：5F窓の開口面積（3.6m²）

2F～5F間の階段室の窓および扉のすき間を5mm，シャッターの周辺のすき間を10mmとすれば，これらのすき間による開口面積A_{25}は約0.6m²となる。この開口が2Fと5Fの中間にあるとして，これよりもれる空気量QL_{25}は

$$QL_{25} = \alpha A_{25}\sqrt{2g\gamma_S(P_{SO} + P_{50})/2}$$
$$= 1.48\text{kg}/\text{sec}$$

ここで，$P_{SO} = P_S - P_O$（2F階段室・外気間の圧力差）

となる。

次に，1F階段室の扉やエレベータのすき間からのもれを計算してみる。送風時の1F階段室の温度が外気の温度に等しいとすれば，1F階段室・外気間の差圧$P_{10} = P_{SO}$となるので，1Fのすき間からもれる空気量QL_1は

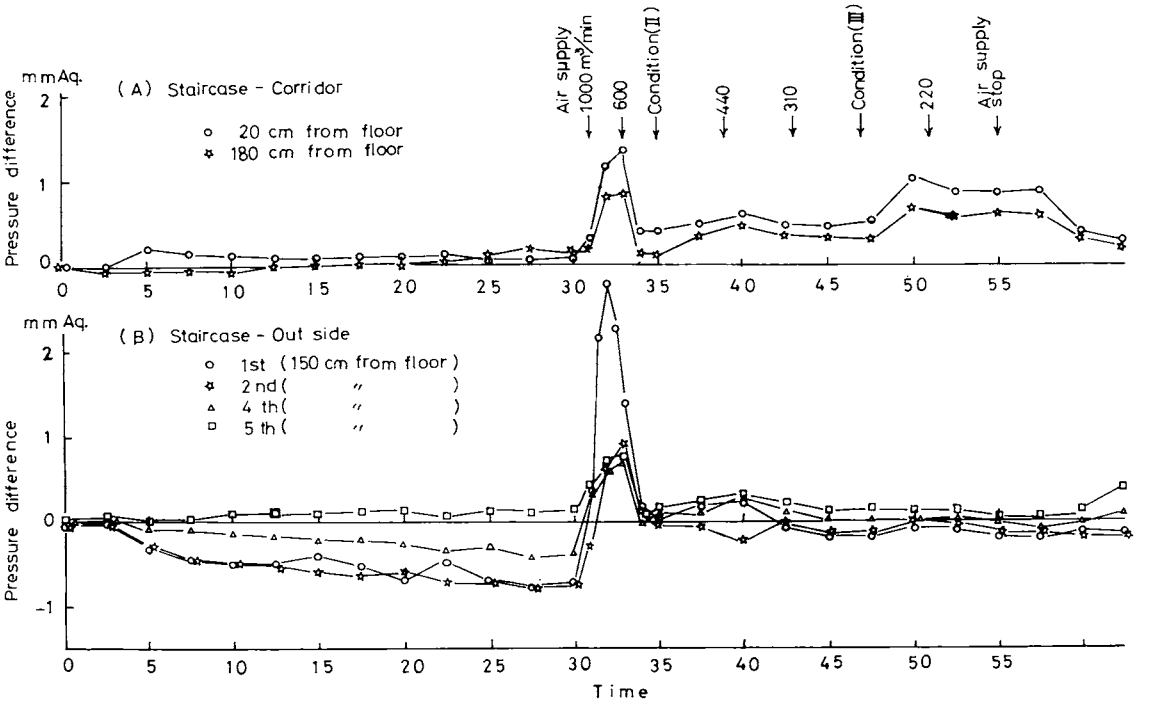


Fig. 5 Pressure difference (A) between staircase and corridor of 2nd floor, (B) between staircase and out side.

$QL_1 = \alpha A_1 \sqrt{2g\gamma_s Pso}$

$= 0.64\text{kg}/\text{sec}$

ここで，A_1：1F階段室およびおどり場の開口面積（0.33m²）

したがって，しゃ煙に必要な送風機からの空気の供給量Qは

$Q = QL_1 + Qsc + QL_{25} + Q_{50}$

$= 0.64 + 6.29 + 1.48 + 7.32$

$= 15.7\text{kg}/\text{sec}$（または770m³／min）

同様な手法により扉の開閉条件II（2Fおよび5Fの扉を各1枚閉じた場合）について，しゃ煙限界時の送風量Qを調べてみると

$Q = QL_1 + Qsc + QL_{25} + Q_{50}$

$= 0.11 + 3.15 + 0.92 + 3.82$

$= 8.0\text{kg}/\text{sec}$（または400m³／min）

となる。

上述のように，理論的に求めたしゃ煙限界の送風量およびしゃ煙扉の内外での圧力差は**Table 1** および**Fig. 5**の実測値とほぼ一致する。

また，送風直前および直後（1000m³/min送風時）における各階段室・外気間の差圧の計算値を**Table 2**に示す。これらの値は**Fig. 5**の実測値とおおよそ一致することがわかる。

Table 2. Pressure difference between staircase and out side.

Air supply	1st staircase – out side (mm Aq.)	2nd staircase – out side (mm Aq.)	4th staircase – out side (mm Aq.)	5th staircase – out side (mm Aq.)	Swing door on 2nd floor mm Aq.)
0* (m³/min)	−1.20	−1.08	−0.12	0.48	0.26
1000	0.71	0.81	1.05	1.14	1.23
600	0.02	0.12	0.36	0.45	0.86

* Temperature of staircase 45°C

5. 結　論

以上の結果から，ビル火災時に消防用排煙車のような機動的送風機材を活用して，本方法を有効に実施するためには，次のような諸点に留意することが必要である（**Fig. 6**参照）。すなわち

a）この排煙方式の必要条件として，まず火災室の外向きの窓を開くか，破るかして，できるだけ大きな開口部を作ること。

b）送風管と建物（階段室）との連結部分は管IIの周囲を密閉し，送気がこの部分で漏れてしまわない策を講ずる必要がある。理想的には，あらかじめ建物側に消火用連結送水口と類似の〝連結送風口〟を設けておくこと。しかし，これは早急には実現できないので，東京消防庁消防科学研究所が開発したスモーク・カット・バルーン（しゃ煙袋）[3]などを利用することも一法であろう。

c）階段室の容積がVm³の場合，約Vm³／minの送風量が確保できれば，仮りに階段室と火災室との仕切部分が開放状態にあっても十分しゃ煙可能である。

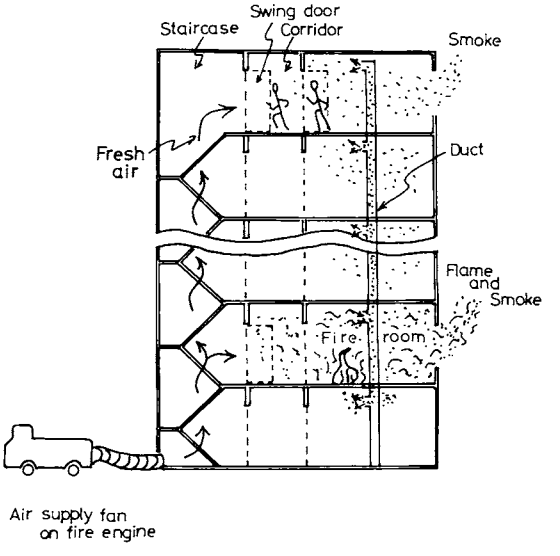


Fig. 6 Cross sectional view of fire building under condition of air supply.

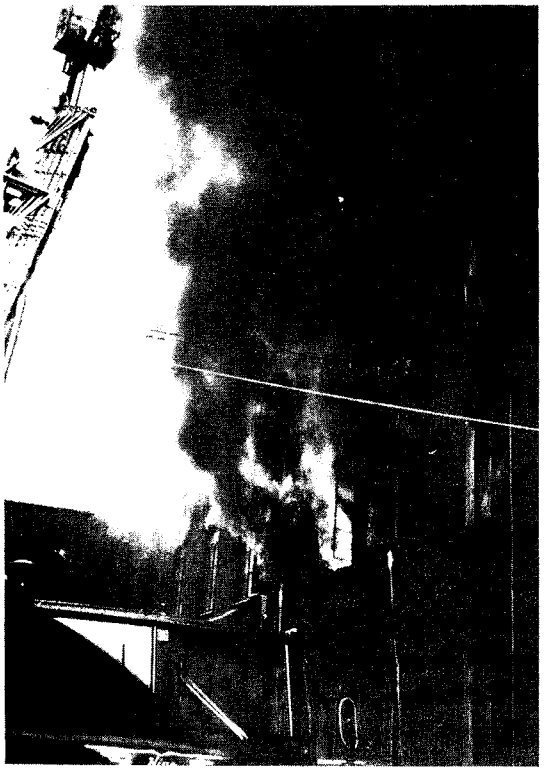


Photo. 3 View of fire building under condition of air supply.

d) 階段室と火災室とが，自閉式の扉で仕切られていれば（多少すき間はあっても），しゃ煙限界の送風量は上記の⅓～⅕程度で済む。

e) この排煙方法を実施する場合には，多かれ少なかれ火勢の激化，及び火災室の窓からの炎の噴出は避けられないので，延焼拡大の防止に十分留意すること（**Photo. 3** 参照）。

6. あとがき

この排煙実験は，前消防研究所第2研究部長守屋忠雄氏の指導のもとに行なわれたものであり，また実験の準備および測定は川崎正士，守川時生，山下邦博，木村由喜夫，松島秋雄，栗本裕司の各所員の協力によって行なわれたものであることを付記すると共に，これらの諸氏に対して感謝の意を表します。

参 考 文 献

1) 横井鎮男：火災 Vol.22 No.4 p.16 (1972)，日本火災学会

2) 若松孝旺：建築学大系21（建築防火論），彰国社

3) 今津 博：Occasional Report of Japanese Association of Fire Scince and Engineering No.1 p.284 (1974)

Experiment on Smoke in Pressurized Staircase

(Abstract)

by T. Jin, H. Shimada, A. Takemoto

(Received May 28, 1975)

The purpose of this experiment was to determine the minimum amount of air supply required to prevent smoke invasion into a staircase under various opening conditions.

One room (floor area: 225m^2) on the second floor was selected as a fire comartment. The combustibles in the fire compartment consisted of 2 tons of woods and 2 tons of clothes (20 kg/m^2).

The air was supplied into the staircase by a fan (capacity 1000 m^3/min., 100 mm Aq) installed on the first floor. The effectiveness of pressurizing the staircase to prevent smoke invasion through the swing door of the 2nd floor was studied. The effectiveness was studied under several conditions in which the rate of air supply and the opening conditions of the swing door of the 2nd floor and the entrance door of the fifth floor.

The experimental results agreed with theoretical pressure values.

消防研究所報告

通巻 40 号

昭和50年9月30日発行

編集
発行　自治省　消防庁　消防研究所

東京都三鷹市中原3丁目14番1号
電　話（0422）44-8331（代表）