

パルプ滓 - パーライト防火板の防火性能

葛西 章 伊東 英 武
駒 沢 克 己 布 村 昭 夫

1. はじめに

最近、産業廃棄物による公害が、社会問題としてマスコミに取り上げられているが、これは廃棄物が有効に利用されていないことのバロメーターでもあると思われる。紙パルプ工業も例外ではなく、パルプ廃液、パルプ滓の処理について、田子の浦に見られるように、その対策に頭を痛めているのが実状であろう。

この紙パルプ工業の廃棄物対策としては、大きく分けてつぎの2つが考えられる。その1つは廃液中から廃棄物を回収する問題、1つは回収された廃棄物の有効利用という問題である。紙パルプ工業で使用する原木の量は昭和44年では700万 m^3 ¹⁾、昭和50年には4,000万 m^3 に達すると予測され、したがって廃棄物の量もさらに増大することは明らかなことである。最近の公害裁判の判例にもあるように、公害を発生する企業は厳しく糾弾されており、紙パルプ工業にとっても、廃棄物の回収と利用は産業そのものの命運にもかかわる重大な問題として、多大の研究投資がなされている。このように廃棄物対策として2つの面があるが、回収の問題については別紙にゆずり、ここでは後者の回収された廃棄物の利用についてのみ考えることにす

る。廃棄物のうち主な利用可能なものは、リグニンといわゆる沈殿池滓の2つであるが、われわれはこれらのうちパルプの沈殿池滓を取り上げることにした。

この沈殿池滓の利用法としては、建築材料製造のためセメントやケイ酸カルシウムのような無機物と混合したり、繊維板用パルプと混合すること等が試みられているが、これらのボード類には必ずしも十分な防火性能が付与されているわけではない。このためわれわれは準不燃材料に合格し得る軽量防火板を製造すべく、パルプ滓、パーライト、防炎剤の混合物についての検討を進めて来た。その結果、準不燃材料に合格し得る防火板の製造条件について、おおよその知見を得たので報告する。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた材料は下記の通りである。

パルプ滓 水分80.0%の沈殿池滓。組成は木材の組成にほぼ同じ(国策パルプ工業株式会社旭川工場提供)

パーライト...かさ比重0.055, 白色粒子(粒子径

0.15~1.2mm), 商品名加工用2号(三井金属鉱業株式会社提供)
 防火剤 ... 燐系防火剤, 塩素系防火剤, 臭素系防火剤, これらの混合防火剤

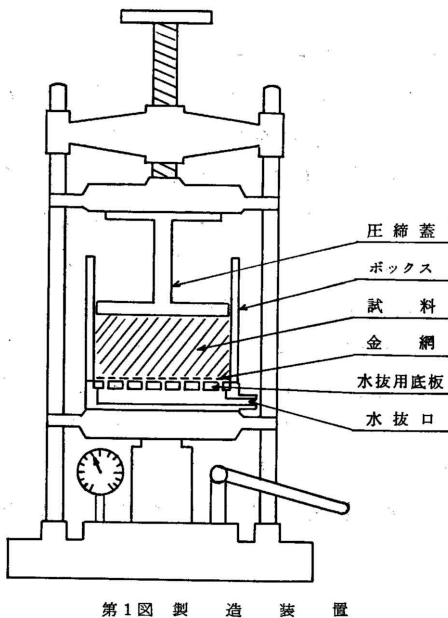
これらの配合比は第1表の通りである。

第1表 配合比

バルブ滓	パーライト	水	防火剤
100	100	1,000	80~250
◇	150	1,250	40~80
◇	200	1,500	20~60

2.2 ボードの製造

上記配合比のものを十分混合後, 第1図に示す装置で吸引圧縮して, マットとした。第1図の装置は22×22cm角, 深さ20cmの鉄製組立式ボックスを, ハンド



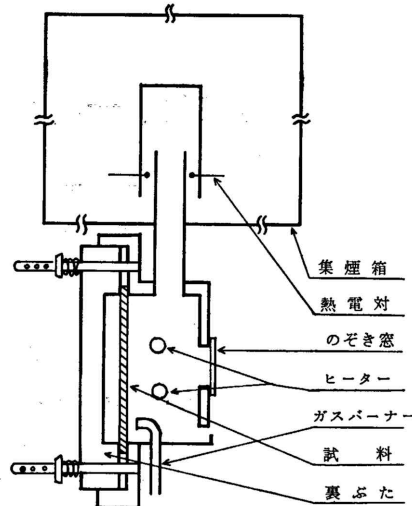
プレスの上においたものである。ボックスの下側には水抜きがあり, ここからポンプで吸引脱水できるようになっている。圧縮条件は最大圧縮圧力15kg/cm², 圧縮を始めてから終るまでの時間が2~3分間である。

このようにして得たマットを90℃の熱風乾燥器中

に2日間放置して乾燥した。出来上がった防火板の厚さは18mm前後, 比重は0.3前後であった。ボード中に加えられた防火剤量は, 乾燥後のボードの重量から無処理ボード重量を差し引いた値を, 乾燥ボードの重量で割った値で表示した。

2.3 燃焼試験

燃焼試験は JIS A 1321 (1970) に定められる方法でおこなった。加熱炉の側面方向からの断面図を第2図に示した。この規格では, 難燃等級を難燃1級(不燃



第2図 加熱炉

材料) 難燃2級(準不燃材料), 難燃3級(難燃材料)の3段階に分けているが, 今回は準不燃材料を目標に実験をおこなった。準不燃材料に合格するためには, 次

に示す条件をすべて同時に満足しなければならない。
 Tc (試料の排気温度曲線が標準温度曲線を越える時間) ... 3分以後

Td (試料の排気温度曲線と標準温度曲線との囲む面積) ... 100以下

C_A (発煙係数) ... 60以下

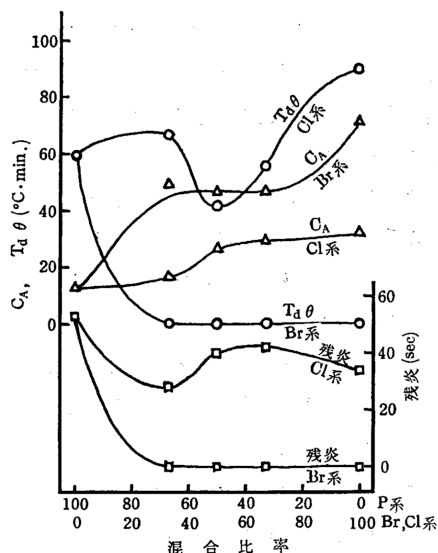
残炎 ... 30秒以下

貫通亀裂 ... 厚さの1/10以下

3. 実験結果と考察

3.1 有効防火剤の選定

第3図は燐系，臭素系，塩素系，燐系 + 臭素系，燐系 + 塩素系防火剤のうち，どの防火剤が最も防火効果が大いかわるかにするためにおこなった実験結果である。これはパルプ滓とパーライトの混合比を1：1（重量比），防火剤の添加量を10%と，2条件を固定した実験結果である。



第3図 各種防火剤の防火性能

パルプ：パーライト=1：1
防火剤量=10%

まず発熱量Tdについて考える。図から明らかとなり，燐系防火剤のみではTdの値が60であるが，これに臭素系防火剤を混合することによりその値は急激に減少し，臭素系防火剤30%の混合でTdの値は0になった。一方，塩素系防火剤の混合では塩素系防火剤50%で最少値40を示すが，塩素系防火剤の比率の増加とともに，Tdの値は再び増加し，塩素系防火剤のみでは約95%となる。このことから発熱量を押える効果は燐系 + 臭素系の混合防火剤の方がはるかに大きいことがわかる。

一般に木材が燃焼を起すのは，木材が加熱を受けることによって生じた熱分解ガスが，酸素と連鎖反応を起すことにもとづくものである。したがって，燃焼を防ぐ方法としては，木材の熱分解機構を変えることによって可燃性ガスの発生を押える方法，及び熱分解に

よって生じた可燃性ガスの連鎖反応を停止させる方法の2つに分けられよう。燐系防火剤は自身が熱分解によって遊離の燐酸を生じ，これが木材の脱水炭化を促進して可燃性ガスの生成を抑制し，塩素系，臭素系防火剤は自身の熱分解によりハロゲンラジカルを生じ，このラジカルが木材の熱分解により生じた可燃性低分子ラジカル，例えば炭化水素ラジカルと結合して安定化し，連鎖反応を阻止する。燐系防火剤ハロゲン系防火剤の混合は両者の相乗効果を期待するものである。

先に述べたように，燐系防火剤に臭素系防火剤を混合した方が，塩素系防火剤を混合するよりはるかにTdを押える効果が大きかったが，これは前述したように臭素ラジカルの方が，パルプ滓の熱分解により生ずる可燃性低分子ラジカルを捕捉する力がはるかに大きいことを示すものである。

また燐系防火剤，塩素系防火剤の混合では，塩素系防火剤50%の混合比でTdの値が最少となっている。これは発熱量を押えるための最適混合比の存在を示すものであり，学問的にも興味ある問題を提起するが，これについては別の機会に考察を加えることにする。

発煙係数CAについては，燐系防火剤のみの場合13であるが，これに臭素系防火剤を加えるにつれてCAの値は増加し，臭素系防火剤のみで約70に達する。塩素系防火剤の場合にもやはり混合比の増加とともに増加するが，塩素系防火剤のみでもCAの値は32にとどまる。したがって煙の発生に関しては，燐系 - 塩素系防火剤の方が少ないが，燐 - 臭素系防火剤のみの場合を除いて，準不燃材料の上限値60を下回っている。ここで燐 - 臭素系防火剤の方が燐 - 塩素系防火剤より発煙量が多いのは，パルプ滓の熱分解によって生ずる炭化水素ラジカルが酸素と連鎖反応を起して，水と炭酸ガスに変化する作用を防ぐ効果は臭素ラジカルの方がより大きいことの証明ともなる。

残炎は燐系防火剤のみの場合は53秒であるが，臭素系防火剤を加えることにより急激に減少し，臭素系防火剤約30%の混合で残炎は10秒となる。一方，塩素系防火剤を加える場合，塩素系防火剤30%の混合で残炎

20秒となり、規定値30秒を下回ったが、その他の混合比のものはすべて30秒をオーバーした。このことから、残炎を押える効果は燐系 - 臭素系の混合防火剤、臭素系防火剤の方が圧倒的に大きいことがわかる。これは臭素系防火剤の方が燐系防火剤より試料中により多く残留すること、可燃性ラジカルと結合する力により強いこと等にもとづくものである。

結局、発熱量 T_d 、発煙係数 C_A 、残炎、この3者を総合的に判断して、燐系防火剤 + 臭素系防火剤の混合防火剤が最も効果が大きいことがわかる。

3.2 燐系防火剤と臭素系防火剤の最適混合比率

最も効果の大きい防火剤は燐系 - 臭素系混合防火剤であることがわかった。しかし、試料中に加える量が多かったため、 T_d 、 C_A 共に0となり、最適な混合比率は第3図からは求めることはできない。このため添加量を減少して、燐系防火剤と臭素系防火剤の最適混合比率を求めるべく実験をおこなった。これが第4図である。この場合はパルプ滓とパーライトの配合比を1:1、防火剤の添加量を4%と2条件を固定した。

図から明らかとなり、発熱量 T_d の値は燐系防火剤のみでは約180であるが、臭素系防火剤の添加ととも

に減少し、臭素系防火剤のみの添加で25にまで低下する。燐系防火剤 2に対し臭素系防火剤 1の混合比のところではわずかに極少を示すが、燐系防火剤 2、臭素系防火剤 1の比率から燐系防火剤 1、臭素系防火剤 2の比率の範囲では T_d の値に大差はないと言える。

発煙係数 C_A の値は燐系防火剤のみでは約10に過ぎないが、臭素系防火剤の添加とともに第4図のように上昇し、臭素系防火剤のみでは約45になる。この場合も燐系防火剤 2、臭素系防火剤 1の比率から燐系防火剤 1、臭素系防火剤 2の比率の範囲では C_A の値は25とほぼ一定の値をとる。

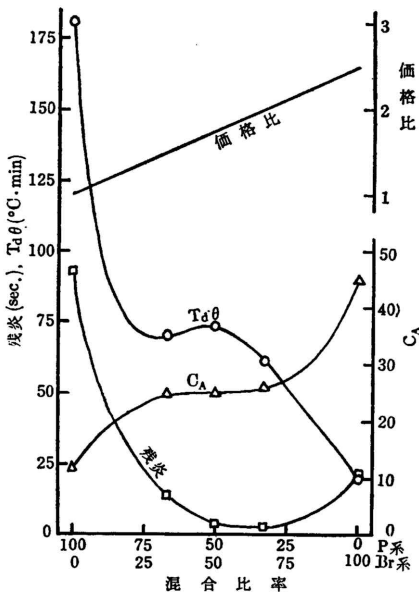
残炎は燐系防火剤のみでは約90秒あったが、臭素系防火剤の添加とともに急激に減少し、燐系防火剤 1と臭素系防火剤 1の比率で4秒にまで減少するが、臭素系防火剤のみでは再び残炎が長くなり23秒となった。この場合も燐系防火剤 2、臭素系防火剤 1の比率から燐系防火剤 1、臭素系防火剤 2の比率の範囲では、残炎に大差がないといえる。

貫通亀裂については図には示さなかったが、燐系防火剤、臭素系防火剤単独の場合には数cmの貫通亀裂が生じた。無処理のボードでも貫通亀裂は生じなかったことから、厚さ18mm程度の場合は、防火剤の種類によっては中途はんばな処理は、貫通亀裂に対してはマイナスの効果を表わすことを示すものである。

以上、発熱量 T_d 、発煙係数 C_A 、残炎、貫通亀裂を総合的に判断して、燐系防火剤 2、臭素系防火剤 1の比率から燐系防火剤 1、臭素系防火剤 2の比率の範囲では、防火性能に大差はないことがわかる。

防火性能に大差ないとすれば価格の安い混合比のものを用いるのが望ましい。そこで防火剤の価格が混合比によりどのように変化するか検討をおこなうことにした。結果は第4図に併記した。すなわち、燐系防火剤の価格を1とすると、臭素系防火剤の添加とともに価格は上昇し、臭素系防火剤のみでは燐系防火剤の2.5倍に達する。したがって価格の上からは、燐系防火剤の多いものほど好ましいと言える。

結局、防火性能、価格の両者を総合的に判断して、燐系防火剤 2に対して臭素系防火剤 1の混合防火剤が

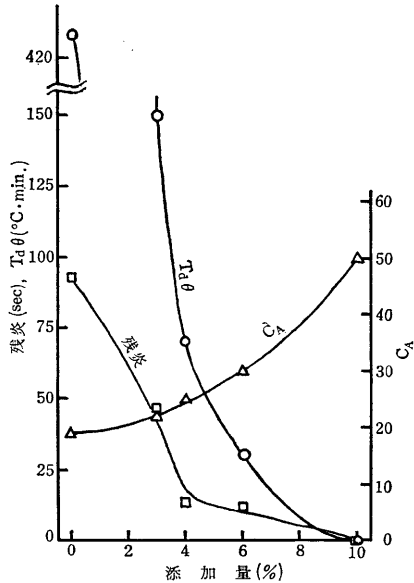


第4図 燐系、臭素系防火剤の混合比率と防火性能
パルプ：パーライト = 1 : 1
防火剤量 = 4%

適当ということになる。

3.3 防火剤の必要量

以上で、最も防火性能の高い混合防火剤の種類および混合比がわかった。したがって、つぎになすべきことは、準不燃材料に合格するために必要な防火剤の添加量を決定することである。このためバルブ滓とパーライトの配合比を1:1、燐系防火剤と臭素防火剤の混合比を2:1と固定して実験をおこなった。これが第5図である。



第5図 防火剤の添加量と防火性能
 バルブ：パーライト=1:1
 燐系防火剤：臭素系防火剤=2:1

図から明らかなように、発熱量Td は無処理の場合、約430であるが、防火剤の添加とともに急激に減少し、4%の添加で約75、10%の添加で0に達する。

発煙係数CAは無処理の場合、約20であるが、防火剤の添加とともに増大し、10%の添加で約50に達する。しかし、準不燃材料のCAの上限値60は下まわり、したがって今の場合は発煙係数CAについてはとくに問題とするに足らない。

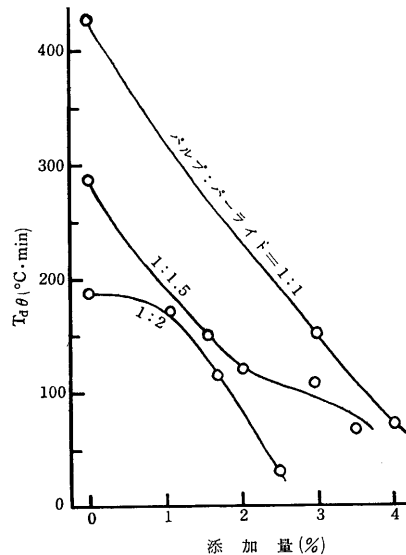
残炎は無処理の場合、約90秒であるが、防火剤の添加とともに減少し、4%の添加で15秒、10%の添加で0秒になった。

準不燃材料に合格するためには、発熱量 Td 100 以下、発煙係数 CAは60以下、残炎は30秒以下でなければならなかったが、これらを同時に満足する防火剤量は第5図を総合的に判断して、約4%ということになる。

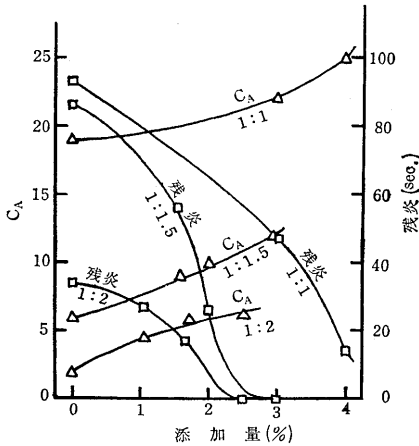
3.4 バルブ滓、パーライトの配合比と防火剤の必要量

バルブ滓とパーライトの配合比が1:1の場合、準不燃材料に合格するために必要な防火剤量は約4%であった。しかし防火剤とパーライトの価格を比べると、パーライトの方が若干安く、したがってパーライトの配合比を増すことによって防火剤量を減らすことができれば、ボードの価格をより安くすることができる。このような観点からパーライトの配合比率を増すことによって、準不燃材料に合格するために必要な防火剤量をどの程度まで減らすことができるか検討を加えることにした。その結果が第6図、第7図である。

発熱量Td は第6図から明らかなとおり、当然のことであるが、バルブ滓とパーライトの配合比率を問わず防火剤量とともに減少し、また防火剤の添加量が同じであれば、パーライト比率の高いものほどTd の値は小さいという傾向が得られた。準不燃材料に合格するためにはTd は100以下でなければならなかった



第6図 パーライト比率、防火剤添加量と発熱量Tdθ
 燐系防火剤：臭素系防火剤=2:1



第7図 パーライト比率, 防火剤添加量と発煙係数 C_A , 残炭
 燐系防火剤 : 臭素系防火剤 = 2 : 1

が, これを満足する防火剤の添加量はパルプ滓とパーライトの配合比が1 : 1の場合は約4%, 1 : 1.5の場合は約3.5%, 1 : 2の場合は約2%ということがわかる。

発煙係数 C_A は第7図から明らかとなり, 防火剤の添加量の多いものほど, またパーライトの配合比の少ないものほど高くなる傾向を示す。準不燃材料に合格するためには C_A は60以下でなければならなかったが, パーライトの配合比のいかに問わず60を大きく下まわり, したがって発煙係数 C_A は今の場合は問題にするに足らない。

残炭は第7図から明らかとなり, パーライトの配合比のいかに問わず, 防火剤の添加量とともに急激に減少し, また, パーライトの配合比の高いものほど残炭も短い傾向を示した。準不燃材料に合格するためには残炭は30秒以下でなければならなかったが, これを満足する防火剤の添加量はパルプ滓とパーライトとの配合比が1 : 1の場合は約4%, 1 : 1.5の場合は約2%, 1 : 2の場合は約1%となる。

結局, 発熱量 T_d , 発煙係数 C_A , 残炭を総合的に判

断して, 準不燃材料に合格するために必要な防火剤量は, パルプ滓とパーライトの配合比が1 : 1の場合約4%, 1 : 1.5の場合約3.5%, 1 : 2の場合約2%となる。なお, 強度, 吸湿等については別の機会に報告する予定であり, ここでは曲げ強度は13.5~7.0kg/cm², 吸湿量は3.5~1.0% (95% R.H., 20, 10日間) という程度にとどめる。

今まで述べて来たボードの製造法では廃液中に防火剤が含まれ, 廃液中からの防火剤の回収の必要性が生ずる。このためわれわれは, パルプ滓とパーライトの配合比1 : 1のものについて, 防火剤を加えていない無処理のマットに約25%濃度の防火剤水溶液を所定量吹き付け, 内部まで良く浸透するよう一夜放置後, 90の熱風乾燥器中で2日間乾燥しボードとした。防火剤はマットに吹き付けることによるマットの膨潤は見られず, また, このボードの燃焼試験をおこなったところ, 準不燃材料に合格した。

4. まとめ

1) 燐系防火剤, 臭素系防火剤, 塩素系防火剤, これらの混合防火剤のうち, 最も好ましい防火剤は燐系防火剤 2, 臭素系防火剤 1の混合防火剤である。

2) 準不燃材料に合格するために必要な上記防火剤の添加量は, パルプ滓とパーライトの配合比が1 : 1の場合約4%, 1 : 1.5の場合約3.5%, 1 : 2の場合約2%である。

文献

1) 昭和44年木材需給報告書, 農林省農林経済局統計調査部編