消火剤としての応用

星 野 誠・新 居 六 郎

自治省消防庁消防研究所 (東京都三鷹市中原 3-14-1)

Application of Surfactants for Fire Extinguishing Agents

Makoto HOSHINO and Rokurō NIJII

Fire Research Institute of Japan (Nakahara Mitaka, Tokyo)

1 はじめに

最近の化学工業、とくに石油化学の急速な発展に伴い、これらの生産設備や可燃性液体貯蔵所における火災事故が頻発し、社会的問題となってきた。また、建築様式の変化に伴い、建物内には火災時に可燃性ならびに毒性ガスを大量に発生する各種の新材が大量に使用され、それらの火災時の消防対策も重要な問題となっている。したがって、それらの火災の複雑な様相に対応して、消火技術についても、消火剤、消火剤の適用方法、消火装置を含めた総合技術の確立が強く要望されている。最近、消火剤の分野においても各種の界面活性剤が重要な役割を占めつつあるので、ここでは消火対象物別について、界面活性剤の応用現状やその問題点についてふれてみたい。

2 界面活性剤の応用現状

2・1 液体燃料火災用消火剤

現在、石油類やアルコール類などの可燃性液体火災用消火剤には界面活性剤が重要な役割を果たしており、今後も各種の界面活性剤を応用する最も有望な分野と考えられる。これらの界面活性剤は水溶液として貯蔵され、消火の際に、3 または 6 vol% の割合で水と混合し、特別の発泡装置を通すことによりアワとし、それらを燃焼油面に適用すると、その表面をおおい、アワ中の含有水分による冷却効果と燃料表面を被覆したアワ層による可燃性ガスと酸素のシャ断効果とにより消火できると考えられている。それらの消火剤は、水との混合割合から 3% 型 (vol%) と 6% 型に分類されている。また、機械的な発泡機構により空気と混合されるので機械アワ剤 (または空気アワ剤) と呼ばれている。機械アワは発生アワの膨張率に従って低膨張型 (膨張率 4~10 倍) と高膨張型 (膨張率 700~1,500 倍) に分類される。現在、可燃性液体の火災には主として低膨張型の界面活性剤が使

図-1 耐液性試験装置

用され、その種類は天然タンパク系と合成系に大別できる。著者らの考案した耐液性試験装置 (図-1) によって試験した結果では国産の合成界面活性剤はすべて高温時 (60°C 以上) の石油類に対する耐液性が劣り、アワを加熱したガソリン面上に注入するとたちまち消ホウする。したがって、赤熱したタンク壁の影響が大きい大規模石油タンク火災には現存の国産品は使用できない。しかし、油層の厚みが薄く、タンク壁の影響がない流出油火災などには使用可能である。なお、消火アワ剤に関する消火性能の実験室的試験方法については文献を参照されたい^{1), 2)}。

2・1・1 石油火災用アワ消火剤

2・1・1・1 天然タンパク系両性界面活性剤

わが国の大型石油タンク貯蔵所の固定アワ消火設備に使用されているアワ剤はすべて天然タンパクを主原料とするいわゆるタンパク基剤のアワ剤で占められている。国産のタンパク基剤アワ消火剤（以下単に原液と呼ぶ）は有蹄動物のてい角粉（ケラチン）を原料とするもので、外国製品の中には大豆や甘草（かんぞう）などの植物性タンパクを原料とするものもある。これらタンパク原料に水酸化ナトリウムまたは水酸化カルシウムと水を加え、約 100°C 付近で数 hr 加水分解を行なう。つぎに塩酸、硫酸などの無機酸 または有機酸を加えて中和し、冷却後加圧ろ過し、これに耐熱性、アワ安定性に関与する鉄（II）塩（硫酸第一鉄、塩化第一鉄など）ならびに安息香酸などの防腐剤を数 % 添加し、再び加圧ろ過したのが市販品である。加水分解処理条件は各社の製法特許で公表されているが、肝心の点は各社の秘密になっている。市販原液は黒カッ色の粘りゅうな液体で pH は 6.0~7.5、比重は 1.12 前後、動粘度は 20°C で 3% 型原液は 30 cSt 前後、6% 型原液は 20 cSt 前後である。3% 型原液は 6% 型原液を約 1.5 倍に濃縮したものと考えてよい。ケラチン部分加水分解物中の石油類火災の消火に係する有効成分の研究報告は少なく^{3), 4)}、現在のところ未解明であるが、電気透析法や等電沈殿法による分離の結果では、高分子量のペプチドが有効成分と考えられ³⁾、起ホウ性、高温時の耐油性、鉄（II）との結合による耐熱性の上昇などは分子の形状のほかに末端基の $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{S}-$ などが関与していると考えられる。なお、タンパク系アワ剤の消火特性については後述のフッ素系界面活性剤の項でふれる。

わが国では巨大な石油コンビナートが続々と建設されタンパク系アワ剤の需要も年々高まっている。昨年の損害保険料率算定会資料によれば、算定会のみで取り扱ったタンパク系アワ剤の年間需要は約 1,300 kl であった。このタンパク系アワ剤についての国家規格はまだなく（審議中）、損害保険料率算定会規格（略して損保規格とも呼ばれる）と防衛庁空幕規格（米軍規格と損保規格を組み合わせたもの）がある。

2.1.1.2 フッ素系界面活性剤

この系統のアワ消火剤が最近の消火剤の分野で高膨脹アワとならんで最も話題になった。米国海軍研究所の R.L. Tuve⁶⁾ らとスリー・エム社との共同研究によって開発され、1964 年に公表されている。フッ素系界面活性剤の一般性状についての解説は R.A. Guenther⁷⁾ らにより詳述されている。R.L. Tuve⁸⁾ らにより提出された日本特許によれば、商品名 ライトウオーター（スリー・エム社製品）中の主成分の一例としてあげられているフッ素系界面活性剤の化学構造はつぎの 5 種である。

このほかにアワ安定剤としてポリエチレンオキシド、ポリビニル樹脂またはポリグリコール系界面活性剤が添加されている。前記 A~E にあげられているフッ素系界面活性剤の消火性能上からみた化学的特徴としては、まず分子中のフルオロアルキル基（ $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ ）による水または油に対する界面活性である。すなわち、フルオロアルキル基は強い非極性を有し、また疎水性でしかも疎油性でもあることから水または油の表面にフルオロアルキル基が上方に配向した被膜を形成する。またごく微量の使用により水の表面張力を下げ、常温で 20 dyne/cm 以下になる。起ホウ力は $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ などの親水基の種類にもよるがあまり良くないとされている。またフルオロアルキル基の存在により耐熱性、耐薬品性にもすぐれ、たとえばスルホアミド系の場合、分解温度は 350~425°C、強酸、強アルカリで加熱しても変化しない。つぎに加水分解タンパク系と比較しながらフッ素系消火剤の特徴をあげると

1) 急速な消火と再燃防止であり、消火効果はタンパク系の数倍といわれている。ライトウオーター・アワの

うち、フッ素系界面活性剤を除いたほかの成分は耐熱性、高温時の耐油性が劣るため、タンパク系アワに比べ短時間に崩壊するが、水を含んだフッ素系界面活性剤の皮膜が薄層になって燃焼油面上を、厚い層状のタンパク・アワの数倍の速度で急速におおひ、同時に油面からの燃料蒸気の蒸発を防止しつつ消火を行なう。ガソリン、JP-4、JP-5（ジェット飛行機用燃料）の表面から燃料燃料蒸気が単位時間、単位面積に蒸発する重量すなわち蒸発率をたて軸に、フッ素系界面活性剤の皮膜で液面をおおった場合と燃料液面のみの場合の時間的経過を横軸にとって示す⁶⁾（図-2）。図-2 から、フッ素系界面活性剤皮膜の燃料蒸気防止性能を知ることができる。この皮膜はホウマツの崩壊後 20 hr くら

図-2 燃料自由液面からと、ライトウオーター膜でカバーされた燃料液面（点線）からの、燃料蒸気の蒸発割合の比較

い持続し(タンパク系は数十 min), 消火後油面をおおっている膜の一部を取り除き, 油面を露出させ, 再び着火しても, たちまち膜は元どおりになり消火してしまう。なお, ついでになるが, ライトウォーター(軽い水)なる用語の由来を説明すると, 通常水と油は比重差により水が下層になって分離するが, ライトウォーター・アワを使用するとフッ素系界面活性剤の含水皮膜によって水が長時間油面上に保持されることからこの用語が生まれた。

2) 耐薬品性があることからほかの消火剤との併用が可能で, たとえば飛行機火災など急速な人命救助を必要とする場合, 重炭酸カリウム粉末消火剤とライトウォーターを併用して, 粉末消火剤単独使用の場合よりも確実にしかも急速に消火することができる。また通常市販されているタンパク系アワ消火剤は粉末消火剤と併用するとたちまち消ホウするが, ライトウォーターを少量添加することにより, 粉末消火剤とも併用できる新しいタイプのタンパク系アワ剤⁹⁾(商品名“**AERO-O-FOAM XL**”)が米国の有力な消火アワ剤メーカー National Foam System Inc. により開発された。

3) 長期間保存しても, 品質の劣化がなく, これに比べタンパク系は劣化が早く, 通常 3~4 年に一回は取り換えている。

4) 分子組成がはっきりしているため, 品質管理がしやすいが, タンパク系はその有効成分もはっきりせず, したがって消火性能を確認するため, ひんぱんに消火実験を行なう必要がある。

5) タンパク系と同様, アルコールなど水溶性液体火災には適用できない。

6) 現在のところすべて輸入されていて(日本発売元, 宮田工業株式会社), しかも, タンパク系に比べ高価であり, たとえば, 6% 型の国内価格を比べてみれば 1 l につき, ライトウォーターはおおよそ 3,500 円, タンパク系は 200~300 円である。

7) タンク直径 10 m 以上, タンク壁 10 m 以上, 貯蔵油層の厚みが 1 m 以上の大規模タンク火災に適用できるか不明なことである。もし適用できないとすれば, その原因として, 著者の考えでは 1000°C 以上に赤熱されたタンク壁により, タンク壁周辺のフッ素系皮膜が破壊されるからであろう。したがって, 今後石油火災用アワ消火剤の需要の大半を占める大型石油タンクアワ消火設備にフッ素系界面活性剤を使用できるようにするには前記 6), 7) の短所を克服する必要がある。

2・1・1・3 そのほかの合成界面活性剤

油層の厚みが 1 cm 以下の地上または水(海)面上になんらかの原因で流出した石油類火災には市販の合成界面活性剤からなる低, 高膨張型アワ剤も適用しうる。わが国でも, 最近地下駐車場の固定アワ消火設備に, 消防

法(法律)を適用し, 合成界面活性剤(低膨張型)の使用を認可している。地下駐車場に使用されているアワ剤の成分としてはアルキルベンゼンスルホネート, 高級アルコール硫酸エステル, エチレンオキシド系非イオン界面活性剤などがある。高膨張型の成分としては, 後述の一般火災用高膨張アワ剤が使用されている。

2・1・2 水溶性液体(溶剤)火災用アワ消火剤

アルコール, ケトン, エステル, アルデヒド, カルボン酸, アミン類などの水溶性可燃液体(以下単に水溶性液体と呼ぶ)火災の際, 2・1・1 で既述の石油火災用アワ消火剤から発生させたアワを燃焼液面に注入しても, たちまち消ホウしてアワ層が液面に拡大せず, したがって消火不能になる。消ホウ速度は液温が上昇すると著しく増大する。水溶性液体は水により希釈してゆくにつれ, その引火性および燃焼性が減少し, 一定の希釈度に達すると, もはや燃焼しなくなる。たとえば, エチルアルコールが 60% 以下, 酢酸が 70% 以下, ギ酸が 90% 以下では, 消防法でも危険物とはみなしていない。したがって, 水による希釈消火法ということも一応考えられるが, 貯蔵タンク内の貯液量によっては, 消火水によってタンク外へあふれることにより, 延焼危険も考えられるため, 水のみに依存する消火法は現実的ではない。水溶性液体の種類によっては, その極性度, 官能基, 炭素数の相違によって反応性, 燃焼性が異なり, 同一のアワ消火剤を用いても, 液体の種類により消火に難易がある。メチルアルコール, エチルアルコール, アセトンなどのように極性が高く, 炭素数の少ないものは比較的消火しやすいが, C₆ 以上の高級アルコールになると, 極性は減少し, 反対に燃焼熱は増大するため消火が困難になる。また, アルデヒド, アミン類のように反応性の高いものは消火剤と反応し, 消火不能になる場合がある。市販されている水溶性液体火災用アワ消火剤で, この種のすべての液体に対し, 万能的に消火効果を認められているものはまだ現在のところないのである。1942 年, F.L. Boyd¹⁰⁾ が水溶性液体火災用として化学アワを改良して以来, この火災用として多数の特許¹¹⁾が提出されている。しかし, 公開された研究報告はきわめて少ない。市販の水溶性液体火災用アワ消火剤をその基剤原料に従って分類すると, (イ)天然タンパク分解物を基剤とするもの, (ロ)合成物を基剤とするものとなる。

(イ)の分類に属するものは, 石油火災用タンパク系アワ消火剤の製法と同一方法で製造された部分加水分解タンパクに耐液性, 耐熱性を付与するに必要な物質を添加したものである。国産品はすべてこの分類に含まれる。新橋ら¹²⁾によれば, 耐液効果がある添加物として, 乳酸アルミニウムやヤシ油脂肪酸の併用をあげているが, 普通は, トリメタノールアミンなどのようなアミノアルコールに溶解させた脂肪酸(C₁₂~C₁₈)と有機酸金

属塩が添加されている。有機酸金属塩としては、アルミニウム、亜鉛、鉄(II)、カルシウム、マグネシウムの乳酸、クエン酸、グリコール酸などの化合物があげられる。このほか、原液の沈殿、濁りおよび凍結の防止などの貯蔵性の向上を目的として、さらに市販の界面活性剤、アルコール類などを添加している。米国特許 2,748,078 による配合例を示す。すなわち、タンパク加水分解物水溶液 68%, 乳酸アルミニウム 2.9%, ジイソプロピルナフタリンスルホネート 9.7%, メチルアルコール 7.7%, ヤシ油脂脂肪酸 2.3%, トリエタノールアミン 1.7% である。この特許による濃度は 6~7 vol% である。この型のアワ消火剤の短所は、タンパク加水分解水溶液に水に不溶の脂肪酸金属塩を分散させているため、長期間の貯蔵中に沈殿を生じやすい。とくに消火の際、火災現場で水と混合後、数 min 以内に使用しないときは、水流中に沈殿を生じ、この結果、著しく消火効果を減ずる。また燃焼液面へアワを注入する際、きわめて静かに液面にアワをのせないと、アワの消滅が早くて効果が減退するなど、使用上の欠点も多い。

(ロ) の分類に属するものは、すべて合成物を原料としているため、大量生産に適しており、また均一な溶液であるため、貯蔵中に沈殿を生ずることもなく、水と混合後も消火効果が減少することもない。最近欧米諸国で開発されたものはすべてこの分類に属している。(ロ) の中には二つの主要なタイプがある。

まず第一のタイプは、起ホウ性界面活性剤水溶液に金属セッケンを添加する方法を採用するものである。この方法は、加水分解タンパク系界面活性剤の代わりに合成界面活性剤を使用しているので、原理的には金属セッケンホウ膜の形成により、耐液性および耐熱性の強化をねらったものである。界面活性剤としては脂肪酸アミン系($C_{12} \sim C_{18}$)が使用されている。一例として米国特許 2,758,969 による配合例を示す。すなわち、ステアリン酸 8.5 lb, 乳酸アルミニウム 7.0 lb, 炭酸ナトリウム 4.25 lb, トリエタノールアミン 2.0 gal, イソプロピルアルコール 2.5 gal, クロロホルム 2.5 gal, 水酢酸 1.75 gal, 水 3 gal である。この特許による実用濃度は 6 vol% である。

第二のタイプは起ホウ性界面活性剤に水溶性高分子を添加する方法を採用するものである。このタイプは西独で開発されたもので、水溶性液体と天然高分子または合成高分子の相互作用を利用して水溶性液体の液面上にゲル状の耐液性の良好な浮遊層を形成させるのをねらったものである。著者の試験結果では、起ホウ性界面活性剤として使用可能のものは、脂肪酸アルカリ金属($C_{12} \sim C_{18}$)、ベタイン系、ラウリルスルホネート系などである。水溶性高分子として使用可能なものとして、天然物では、アルギン酸ナトリウム、ペクチン、カルボキシメ

チルセルロースなど、合成物ではポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどをあげることができる。西独特許 957,443 による配合二例を示す。(一例): スルホネート系界面活性剤 17%, アルギン酸ナトリウム 82%, デシルアルコール 1%; (二例): 脂肪酸-タンパク質縮合物 10%, アルキルラウリルスルホネート 5%, 1~4% ペクチン水溶液 85% である。西独製のアワ消火剤“Moussol G”はこの特許によりつくられ、実用濃度は 5~7 vol% となっている。

2・2 一般火災用(固体燃料)アワ消火剤

2・2・1 高膨張型アワ消火剤

最近、大都市のビル火災や地下街などの密閉火災に対して高膨張アワで充満しながら窒息消火を行なう方法がわが国でも実用化の段階にはいつている。歴史的には、1955 年英国鉱山局¹³⁾により、炭鉱坑道火災用として開発された方法で、アワの実用上の膨張率は 1000 倍前後である。したがって、比重のきわめて小さい軽いアワであるので、高膨張アワ(high expansion foam)または軽いアワ(Leichtschäum)とも呼ぶ。その後英国では消防用として実用化が考えられ、英国火災研究所(Joint Fire Research Organization, 略称 J.F.R.O.)では、空気源の代わりに、ガスタービンの排気ガスを利用する。すなわち、不活性ガス源を利用して高膨張アワを発生する方向で研究が行なわれるようになった。一方、米国では Factory Mutual Lab.(工場火災相互保険研究所)が米国鉱山局を強力に援助して現在の消防で実用している高膨張発泡装置の開発に成功した。このアワの特徴は、消火の際の使用量が少なくすみ、したがって消火後の水損も少ない。また、最近のビル火災では煙や有毒ガスが建物内に充満し、消防隊員が建物の中で人命救出や消火を行なうことが困難ことが多い。このアワを用いるときは消防隊員は建物の中に入らずに簡単に消火ができる。そのほか、多量のアワの中でアワをつぶしながら呼吸できるので人命救出の際、つごうが良いといわれる。このアワの成分は合成界面活性剤系であるから、消火後の消火対象物の表面を汚損しないなどの長所もある。

高膨張アワには空気源を利用する空気アワとガスタービンからの排気ガスなどの不活性ガス源を利用する不活性ガスアワの 2 種がある。ガスタービンからの排気ガスは高温であるので、現在 90°C くらいの高温の排気ガスに耐える界面活性剤としては英国ではラウリル硫酸アンモニウム、カナダではラウリル硫酸ナトリウムにジェチレングリコールモノブチルエーテルを添加したものを使用している。

高膨張空気アワ剤には、米国製のものでは合成界面活性剤からなる商品名“Hi-Ex”と呼ばれるものとタンパク基剤で膨張率が 300 倍程度のいわゆる中膨張型空気ア

ワ剤に分類されるアワ剤, 商品名 “Jet-X” が知られている。国産品では第一工業製薬の “ネオゲン T” (ABS にトリエタノールアミンを添加) と日産化学工業製 “スノラップ, B-20” (ABS に 0.2% CMC 添加) が市販されている。

高膨張型アワ消火剤も消防用としては, 軟水, 硬水はもちろん, 海水にも使用可能であることは必須条件であって外国製品はこの要求を満足しているが, 国産品については, 海水で使用可能かどうかはまだ検討されていない。

今後, 合成界面活性剤からなる高膨張アワ消火剤を開発するためには, アワの安定度を大幅に高める必要があり, アワ安定性の研究がその主題になるように思われる。

なお, 高膨張アワ剤の応用面として, 米国ではこのアワを放射性同位元素火災に, 適用できるかどうかを検討中¹⁴⁾といわれ, またフランスの試験報告によれば, プロパン, ブタンなどの気体燃料火災に “Hi-Ex” 高膨張アワを使用すると消火の可能性があるとされている。

2・2・2 そのほかの応用 (湿潤剤)

通常の木造家屋の火災には周知のとおりノズルから棒状に水を放出して消火するが, 耐火建造物の室内火災には水を霧状にして注水すれば少量の水で消火できる。

一般に液体を霧化するには, 液体噴流 (liquid jet) に関する理論¹⁵⁾および実験¹⁶⁾から表面張力の低い液体の方が霧化しやすくまた細かい液滴にすることができるので, そのような目的で水に界面活性剤を添加する研究例¹⁷⁾もある。

また原綿や炭ジンの火災の際, それが水をはじきやすく内部まで水が浸透しにくいので, 湿潤剤 (wetting agent) を添加して行なった実例はわが国でも一, 二あ

る。なお, 湿潤剤はわが国の消火剤の国家規格には, まだ認められていないが, 西独では Netzmittel として, ドイツ工業規格 (DIN) の中に規定されている。

(昭和 44 年 4 月 15 日受理)

文 献

- 1) 新居, 星野, 表面, **6**, 7 (1968)
- 2) 新居, 丹阪, 消防研報告, No. **24**, 8 (1964)
- 3) J.M. Perri, J.F. Hazel, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 549 (1946)
- 4) I. Inoue Memoirs of the School of Science and Engineering, Waseda University” No. **28**, 15 (1964)
- 5) 平尾, 星野ら, 第 7 回防災化学講演予稿集, p. 8; 第 8 回防災化学講演予稿集, p. 24
- 6) R.L. Tuve, H.B. Peterson, K.J. Jablonski “U.S. NRL Report” No. 6057 (Mar. 1964)
- 7) R.A. Guenther, M.L. Vietor, *Ind. Eng. Chem. (Product Research & Development)*, **1**, 165 (1962)
- 8) R.L. Tuve, K.J. Jablonski, 日本特許, 昭 40-20,080
- 9) 新居, 火災, **16**, 144 (1966)
- 10) F.L. Boyd, *U.S.*, **2**, 269,426 (1942)
- 11) A.G. Bohne, *Brit.*, 434,856 (1935); H. Bertsch, *U.S.*, **2**, 136,963 (1938); K. Friedrich, *U.S.*, **2**, 212,470 (1940); K. Daimler, M. Paquin, *Ger.*, 697,676 (1940); R.L. Tuve, H.B. Peterson, *U.S.*, **2**, 614,978 (1952); A.F. Rater, D. Levin, *U.S.*, **2**, 767,141 (1952); J.M. Perri, *U.S.*, **2**, 748,078 (1956); J.M. Perri, *U.S.*, **2**, 758,969 (1956); W. Erler, *Ger.*, 957,443 (1957)
- 12) 新橋, 泉, 日本火災学会論文集, **12**, 36 (1963)
- 13) Safety in Mines Research Establishment (Buxton/England) Research Report, No. 130 (1956), No. 171 (1959), No. 182 (1959)
- 14) PB Report, No. 170,890. 10 (Dec. 1965)
- 15) Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **29**, 71 (1879); Rayleigh, *ibid.*, **47**, 231 (1890)
- 16) A.C. Merrington, E.G. Richardson, *Proc. Phys. Soc.*, **A 59**, 1 (1947)
- 17) 安藤, 若園, 日化, 第 18 年会講演予稿集, p. 535