総 説

泡 消 火 剤

星 野 誠

自治省消防庁消防研究所 (〒181 三鷹市中原 3-14-1)

Foam Fire Extinguishing Agent

Makoto HOSHINO

Fire Research Institute

Fire Defence Agency, Ministry of Home Affairs

(14-1, Nakahara 3-chome, Mitaka-shi, Tokyo, 〒181)

Dry chemicals and inert gases are generally used as fire extinguishants to extinguish small-scale flammable fuel fires such as oil spill fires and oil stove fires. But they are not suitable for extinguishing large-scale oil fires, because of the following three reasons ; 1. there is a possibility of reignition after the fire extinction. 2. it costs much when they are applied continuously for a long time. and 3. the largest drawback is that these agents do not prevent the fuel vaporization after the fire extinction.

On the other hand, no fire-fighting foams have such drawbacks. They are sure extinguishants for fires, of chemical plants, large fuel storage tanks and of major oil spills.

Medium and high expansion foams for fire suppression are commercially available as well as conventional low expansion-type foams. Synthetic surfactant, fluorinated surfactant and fluoroprotein foams have been developed one after another, although there are still conventional hydrolyzed keratin-protein foams available. These newly developed foams have found a way to a practical application in the fire-fighting field.

This paper describes state of the art of fire-fighting foams and explains the details of each foam.

1 緒 言

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いる。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建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必要となってきた。

最近の泡消火剤の分野においても、かつては石油類など可燃性の液体火災を主対象とするタンパク泡消火剤か、消火器用の化学泡消火剤程度に限られていたが、その後、フッ素、シリコーン系などの合成界面活性剤を基剤とする新しい泡消火剤が相次いで開発され、用途面で

も新たに LPG, LNG など液化ガス火災用に、また地下街、高層ビルなどの、いわゆる建物火災に対する大量投入泡消火剤としての利用が急速に拡大するに至った。この結果、今後この種の泡消火剤の重要性はますます増大するものと思われる。なお、現在これらの泡消火剤に関する規格^{*1)}(自治省令第 26 号、昭和 50 年 12 月)に基づく検定合格品各種が市販されている。

2 消 火 原 理

一般に再燃防止を重視する液体燃料火災^{*2)}には、燃焼面を確実に被覆することのできる泡を用いる方法が適している。このほか泡は木材、原綿、プラスチックなど固体燃料火災にも使用されている。泡消火剤における界面活性剤の主な役割は消火と起泡である。フッ素系とシ

*1) アルコール類、ケトン類など水溶性液体用泡消火剤は除く。

*2) LPG, LNG など液化ガス火災も含む。

リコーン系界面活性剤はこの代表例である。消火は泡中の含有水分の冷却効果と燃料表面上を被覆した泡層、分子膜、ゲル層などによる可燃性ガスと酸素間の遮断効果によるものである。したがって、この効果を出すため泡の被覆力と被覆後の泡層厚が重要な因子となる。たとえば固体燃料火災では界面活性剤の浸透、ぬれ効果により水が燃料内部まで浸透しやすくなり、また油などの液体燃料火災では乳化によるエマルジョン化やゲル化、または界面活性剤の表面張力低下作用による燃料油面上の分子膜形成などにより消火を速める。

3 泡消火剤の組成

泡は高級アルコール系のアニオン、両性界面活性剤の中で、高起泡力を有するものによってつくられる。また生成した泡の安定性を高めるため、カルボキシメチルセルロースの Na 塩、ポリ(ビニルアルコール)などの水溶性高分子を添加する場合がある^{1),2)}。また消火を速めるため、表面張力低下作用の著しいフッ素系、シリコーン系界面活性剤を添加する場合がある。また、アルコール類、ケトン類など水溶性液体燃焼面上のゲル層形成を速めるため、水溶性高分子のアルギン酸の Na 塩、グアーガム、ポリ(アクリル酸)などを添加する場合もある。またタンパク泡消火剤のように海水や硬水でも使用できるように、高起泡性とともに耐硬水性を有する界面活性剤が使用されるが、このほかキレート剤のエチレンジアミン四酢酸の Na 塩、ニトリロトリ酢酸の Na 塩などを併用する場合もある。またさらに低温でも使用できるように、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの不凍剤も添加されている。

4 泡消火剤の分類

通常、泡消火剤は泡原液として貯蔵され、消火の際に水で希釈され、3 ないし 6 vol % の泡水溶液が作られる。この泡水溶液に圧力をかけ発泡器(泡ノズル)を通して泡が生成される。この泡は、機械的方法によって空気あるいは二酸化炭素、窒素などの不活性ガスと泡水溶液を混合させているため機械泡(mechanical foam)または空気泡(air foam)と呼ばれる。

このほかの消火用泡の生成方法としては、炭酸水素ナトリウムと硫酸アルミニウムの混合の結果、発生する二酸化炭素を利用する化学的方法がある。

この種の泡は化学反応を利用しているため、機械泡に対し化学泡(chemical foam)ともいう。なお、化学泡はわが国では、現在小型消火器として限定された場所で使用されている。泡はしゃぼん玉のように空気を吹き込むことにより次第に膨張する。膨張する割合(膨張率)は、泡膜の強さ、安定性など泡膜の性質により変化する。消火用泡は膨張率の違いによって低膨張型(別名低発泡型、膨張率 20 倍以下)、中膨張型(別名中発泡型、膨張率 500 倍以下)、高膨張型(別名高発泡型、膨張率 1 000 倍以下)に分類される。なお、中膨張型を高膨張型に含めて分類する場合がある。通常、液体燃料タンク火災には低膨張泡が、流出液体燃料火災と化学プラント火災には低・中・高膨張泡が、また LPG、LNG など液化ガス火災には高膨張泡が使用される。Table-1 は膨張率にしたがって各国の泡消火剤を分類したものである。

一般に、液体燃料は石油類など無極性燃料(炭化水素系)と水溶性のアルコール、ケトン、エステル、アルデ

Table-1 Classification of foam by expansion.

Type of expansion	Expansion ratio		
	Japan*1	Sweden*2	U.S.A.
Low expansion	<20	<30	<20 (NFPA)*3 <100 (UL)*4
Medium expansion	—*5	50~400	—
High expansion	{ Type 1 80~250 Type 2 250~500 Type 3 500~1 000	500~1 000	100~1 000 (NFPA) >100 (UL)

*1 : Fire service low enforcement regulations article 18

*2 : Swedish national spec. (1970,9)

*3 : National fire protection association

*4 : Underwriters' laboratories inc.

*5 : indicates non-mention

Table-2 Classification of foam concentrate by Japanese Home Affairs Ministry Spec. (Home Affairs Ministry Ordinance, No. 26, 1975)

Type of foam	Type of expansion	Object of extinguishment	Subject fires to be applied
Protein foam and fluoroprotein foam	Low	Petroleum (Hydrocarbon fuels)	Tanks, Spill fires, Chemical plant fires
Aqueous film forming foam (AFFF)	Low	Petroleum	Tanks, Spill fires, Chemical plant fires
Synthetic surfactant foam	Low, Medium, High	Petroleum Liquid gas	High pressure gas fires, liquid gas fires, Spill fires, Chemical plant fires, Building fires

Table-3 Degree of the pick-up of the fuel by the foam for each type of application to flammable liquid fires based on the foam specifications of each country.

Type of application	Degree of fuel pick-up	Name of countries
(1) Gentle goose-neck application	low	Japan (HAM) Sweden (NIFS)
(2) Gentle back-board application	medium	U.S.A. (FED) Canada (CG) Italy (UNI) German (DIN)
(3) Forceful plunging application	high	U.K. (DEF) France (NF)

ヒド、エーテル、カルボン酸、アミン類などの極性燃料に大別される。液体燃料火災には燃えている燃料の種類に最も適した泡消火剤を選択する必要がある。たとえば、極性物質のアルコール火災に石油類用泡消火剤から発生させた泡を燃焼液面に注入しても、その多くはたちまち消泡して泡層が液面に拡大せず、消火不能になる。なお Table-2 は、自治省規格（自治省令第 26 号、昭和 50 年 12 月）にしたがって泡消火剤を種類別、膨張形式、消火対象別、適用例別に分類したものである。なお、炭化水素系燃料、極性燃料のいずれにも共用できるものは、フッ素タンパク泡消火剤と水溶性液体用泡消火

剤に属する高分子ゲル生成型泡消火剤である。（後述）

5 泡の油汚染度

Table-3 に各国の泡消火剤国家規格に採用されている泡の放出方式と泡の油汚染度（泡中に燃料及び燃料蒸気が含まれている割合）の関係を示す。油汚染度は次式で表される。

油汚染度（油のピックアップ率）

$$= \frac{\text{泡の中の油量 (vol)} \times 100}{\text{泡の水溶液量 (vol)} + \text{泡の中の油量 (vol)}} \quad (2)$$

泡の油汚染度が高いと泡そのものが燃え消火ができなく

なる。各国の泡放出方式のうち、Table-3 の (1) に示すような側壁面に沿って静かに泡を流しこむ油汚染の少ない側壁面流下方式は、燃料タンクの固定式泡消火設備に使用されている。(2) に示すような高所放水車 (スクワート) や放水砲を用いてタンクやプラントなどの側壁面に泡を打ちあてる側壁面泡打ちあて方式は、(1) の方式より泡の汚染度は高くなる。また、(3) に示すような流出油などの平面火災に使用され燃焼液面に直接泡を棒状で放出する方式の場合、上記 (1)、(2) の方式に比べ、油による泡の汚染度は著しく高く、泡の低効率化をもたらす、消火は長引く。

この結果、これらの泡放出方式のうち、泡の油汚染度にとまなう泡消火の困難さを考えれば、イギリス、フランスの燃焼液面直接泡打ちあて方式 (3) は、最も消火が難しく、次は米国、カナダ、イタリア、ドイツの側壁面泡打ちあて方式 (2) で、日本の側壁面泡流下方式 (1) は、最も消火が易しい方式といえる。

6 消火用泡の物性

消火用泡の性能を表す基本的な物理量は、消火性能に直接関係する耐熱性や流動性を別にすると、起泡力に関する膨張率と泡の安定性、すなわち泡の寿命に関するドレイネジ (水分が泡から分離する) 時間で表される。膨張率とドレイネジ時間は、泡を構成する気泡径の分布、泡膜の性質と泡膜の厚みに関係する。泡水溶液の容積を V_l とし、これを完全に起泡させた場合の発生泡の容積を V_s とすれば、

Fig.-1 Beater for measuring height and stability of foams.

$$E = V_s / V_l \quad (3)$$

をうる。式 (3) 中の E を膨張率または発泡倍率 (expansion ratio) または泡数 (foam number) とよぶ。泡水溶液の比重は水のそれとほぼ等しいから、 $1/E$ は泡の比重を表す。発生泡から容積 V_d だけもとの泡水溶液にもどったとき、泡がドレイネジしたといい、 $100 \times V_d / V_l = 50$ または 25 になる時間を 50 % または 25 % ドレイネジ時間 (drainage time) とよぶ。起泡力は起泡方法により異なってくる。したがって、起泡力は一定の起泡方法による相対値しかわからない。たとえば、界面活性剤の起泡力はロス-マイルス法 (Ross-Miles, JISK 3362) やドイツ工業規格 (DIN 53902) の方法で測定される。多量の試料を要するロス-マイルス法に比べ少量の試料 (30 mL) で済むように DIN の方法を改良した泡立て器の構造を Fig.-1 に示した⁷⁾。消火用泡の膨張率は標準の泡ノズル (たとえば自治省規格ノズル) から一定の容器に泡を収集して、重量法で測定される。なお、消火用泡の物性及び消火性能の実験室的試験方法の詳細については、文献^{1)~6)}を参照されたい。

7 泡消火剤の種類

7.1 タンパク泡消火剤

わが国の大型石油タンクの固定泡消火剤は主に天然タンパクを主原料とするもので占められている。原料は主に牛馬のひづめ、角などの粉末 (ケラチン) が使われている。これらの原料を水酸化ナトリウムにより 90℃ 付近で数 h、または水酸化カルシウムにより 100℃ 付近で 10 数 h 加水分解を行う。次に塩酸または硫酸を加えて中和後、加圧ろ過し、母液に泡膜安定剤として鉄(II)塩〔硫酸鉄(II)又は塩化鉄(II)〕と防腐剤の安息香酸ナトリウムなど、あるいは凍結防止剤としてエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなど数 % 添加したものが市販品である。

加水分解はアミノ酸まで進行させず、部分分解したところで停止される。部分加水分解処理条件は各社の秘密になっている。市販品は黒褐色と特異臭を有する粘りような液体で、pH 6~7.5、比重 1.12 前後、動粘度は 20℃ で、3 % 型は 30 cSt、6 % 型は 20 cSt 前後である。タンパク濃度は 3 % 型で 40 wt % 前後、6 % 型は 30 wt % 前後、3 % 型は 6 % 型を約 1.5 倍に濃縮したものである。表面張力は 20℃ で 3 %、6 % 型原液とも 43 dyn/cm 前後、その水溶液で 55 dyn/cm 前後である (Fig.-3⁷⁾ 参照)。起泡力は 20℃ におけるロス-マイルス値で 3 vol %, 6 vol % 水溶液とも 20 cm 前後である。

ケラチン加水分解物は泡立ちはあるが、そのままでは消火剤とはならず、これに鉄(II)塩を添加し、加熱反応させると鉄(II)とケラチン加水分解タンパク質との水溶

性錯体が得られ⁸⁾、同時に耐熱性、泡膜安定性、高油温時の耐油性が得られる。この反面、鉄塩を加えないものに比べ沈殿をつくりやすく同時に老化しやすくなる^{9)~14)}。ケラチン加水分解物の起泡成分についての研究は少なく^{15)~18)}、その分子構造は未解明である。しかし、ケラチン加水分解物を限外濾過法によって分画した結果では、起泡力と泡安定性のいずれもが最も優れていたのは、分画分子量 10 000~5 000 のポリペプチドに相当する成分であった⁷⁾。分画分子量 5 000 以下の成分は上記のポリペプチドに比べ、起泡力と泡安定性は著しく悪かった。一方、分子量範囲を広げた場合は、分画分子量 30 000~10 000 の低分子タンパク質もいわゆる有効成分とみなされる。これらの成分は分子内に酸基 ($-\text{COOH}$) と塩基 ($-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$) を所有する天然の両性界面活性剤で、そのほかケラチンに多く含まれているシステイン結合 ($-\text{S}-\text{S}-$) から生じた還元性のメルカプト基 ($-\text{SH}$) を有している。このためケラチン加水分解物は還元性を有する¹⁹⁾。石油類火災の消火に関する有効成分としては、分画分子量 5 000 以上のポリペプチド及びタンパク質成分と鉄(II)の化合物が考えられ、このものは高油温時の水/油界面において安定な分子膜を形成するものと考えられる。なお、このものが酸化や温度変化をうけ、消火効力がなく同時に沈殿しやすい鉄(III)の化合物へと経時変化することが、老化の生ずる一因になっていると考えられている¹²⁾。次にケラチンの水酸化ナトリウムによる加水分解原液と限外濾過法による分画成分を Fig.-1 に示した泡立て器で測定した起泡力、ウィルヘルミー法で測定した表面張力を Fig.-2, Fig.-3 に示した⁷⁾。また Fig.-2 において、原液とその分画成分の泡高が最高に達したタンパク質濃度(窒素分で 1.0 wt/vol %) における泡生成直後と、その 30 min 後の泡高、及びタンパク質濃度が 0.5, 1.0 wt/vol % における泡膜の 25, 50 % ドレイネージ時間を Table-4 に示した⁷⁾。

石油類に対するタンパク泡の消火の特徴は、泡の流動性がよくないため、消火速度が遅いことである。しかし、燃焼油面を安定した速度で確実に覆い、さらにまた消火後も泡層は長時間油面上に残っているため、再燃防止効果がきわめて優れていることである。したがって、赤熱したタンク壁の影響で再燃の危険がある大規模石油タンク火災に適している。Fig.-4 に航空ガソリン(AVGAS)とジェット燃料(AVTAG, AVTUR)に対する各種泡消火剤の耐再燃性を示す²⁰⁾。

7.2 フッ素タンパク泡消火剤

タンパク泡消火剤にフッ素系界面活性剤を少量(数%)加えたものがフッ素タンパク泡消火剤で別名フルオロプロテイン泡ともよばれる。これはタンパク泡消火剤とフッ素系界面活性剤泡(水成膜泡)の短所、すなわ

Foam height : Determined by beater (Fig.-1)

Foam solution : 25°C

Fig.-2 Foam height of aqueous solution of the keratin hydrolysate and its various fractions.

Surface tension : Wilhelmy method

Foam solution : 25°C

Fig.-3 Surface tension of aqueous solution of the keratin hydrolysate and its various fractions.

ち、タンパク泡は、燃焼面上の流動性や油による汚染に弱く、一方、表面膜形成によって消火する水成膜泡は、赤熱されたタンク壁や高温の油に弱いという点を補った泡消火剤で、その消火性能は含有する加水分解タンパク質とフッ素系界面活性剤の濃度に支配される。すなわち、前者の濃度が増加すると、耐熱性や耐再燃性はよくなるが、反面、泡の流動性や消火速度は低下する。一方、後者の濃度が増加すると消火は速くなるが、反面、耐熱性や耐再燃性は悪くなる。Table-5 はタンパク泡

Table-4 Foam stability of the keratin hydrolysate and its various fractions, based on foam height with time and drainage time as a function of foam solution at 25°C.

M.W. range of fractions	N content of solution		N content of solution			
	1.0 %		0.5 %		1.0 %	
	Foam height (cm)		Drainage time (min s)			
	After beating	After 30 min	25 %	50 %	25 %	50 %
50.000<	13.5	6.2	1' 30"	2' 50"	7' 45"	14' 30"
50.000~30.000	17.6	10.0	3' 20"	5' 50"	11' 30"	20' 00"
30.000~10.000	18.5	11.7	7' 30"	9' 45"	12' 00"	21' 00"
10.000~ 5.000	20.3	15.1	12' 00"	19' 30"	18' 30"	29' 40"
5.000~ 1.000	20.3	7.0	5' 30"	8' 00"	8' 45"	13' 30"
1.000~ 500	18.0	—	2' 00"	2' 47"	3' 35"	4' 53"
Keratin hydrolysate	19.4	13.3	5' 20"	9' 30"	10' 40"	17' 10"

Fig.-4 A comparison of eight commercially available foam liquids on three aviation fuels.

とフッ素タンパク泡のガソリン汚染度と燃えやすさの関係を示したものである²¹⁾。タンパク泡中のガソリン濃度が8.5 vol %に達するとタンパク泡は継続燃焼を始めるが、一方、フッ素タンパク泡は17 vol %に達するまで不燃性であり、タンパク泡に比べ2倍以上の不燃性能を示している。

通常、地震などで石油タンクの固定泡消火設備が充分に働かなくなった場合には、高所放水車などを使って外部から燃焼面に直接泡放射を行うが、この場合、油による汚染が少なく、泡の流動性がよいフッ素タンパク泡はタンパク泡に比べ消火効果が著しい。またタンクの底部からタンク内の油に泡を放出する、いわゆる底部発泡消

火方式(別名 SSI 方式, subsurface injection)には、油による汚染の影響の少ないフッ素タンパク泡は、水成膜泡とならんで有力な泡消火剤となっている^{21)~25)}。また世界的傾向からみて、今後フッ素タンパク泡は、従来のタンパク泡に代わって大型石油タンク用泡消火剤の主流となると予想される。なお、フッ素タンパク泡はアメリカの National Foam System 社の“AER-O-FOAM-XL-3”, カナダの Laurentian 社の“PRO-LITE”, イギリスの George Angus 社の“FP-70”, 同 Chubb 社の“PLUS-F”などの製品があり、わが国でもタンパク泡消火剤の規格に合格した国産品が販売されている。

Table-5 Gasoline pick-up and flammability.

Protein foams		Fluoroprotein foams	
Pick-up, per cent vol	Flammability	Pick-up, per cent vol	Flammability
2.0	Burnt for 4 s	2.5	Did not burn
2.5	Did not burn	4.0	Did not burn
2.5	Burnt for 15 s	4.5	Did not burn
8.5	Burnt freely	7.0	Did not burn
9.5	Burnt freely	8.5	Did not burn
11.0	Burnt freely	9.8	Did not burn
11.0	Burnt freely	17.0	Burnt when fierce heat applied Burnt fairly readily

7・3 フッ素系界面活性剤泡消火剤

この系統の泡消火剤としてはわが国でも國家検定品としてすでに認められているアメリカの 3 M 社の“ライトウォーター”（商品名）のほかに、National Foam System 社、イギリスの ICI 社、ドイツの Goldschmidt 社、国内では大日本インキ化学、旭ガラス、ダイキン工業などで商品化されている。代表的なフッ素系泡消火剤の一例として *N,N,N*-トリメチル-*N*-3-(ペルフルオロオクチルスルホニルアミノ)プロピルアンモニウムヨージド $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{I}^-$ が挙げられる。このうち最も知られている“ライトウォーター”はアメリカ海軍研究所の R.L. Tuve らと 3 M 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²⁶⁾。日本特許（特許公告 昭 40-20080, 同 47-21079, 同 47-26160）によれば、これら各社の製品の相違点は疎水基であるフルオロカーボン基にある。たとえば、3 M 社はペルフルオロアルキル基 ($-\text{C}_8\text{F}_{17}$, $-\text{C}_7\text{F}_{15}$)、ICI 社はテトラフルオロエチレンオリゴマー残基 ($-\text{C}_8\text{F}_{15}$, $-\text{C}_{10}\text{F}_{19}$)、Goldschmidt 社は $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 基を有する。起泡力は親水基の種類にもよるがあまりよくなく、起泡剤、泡安定剤としてポリシロキサン、ポリ(オキシエチレン)系界面活性剤などが添加されている。

石油類火災の消火にフッ素系界面活性剤が非常に適している第 1 の理由は、水のみならず、石油のような有機溶媒の表面張力を大幅に低下させ、液面上にフッ素系界面活性剤の分子膜を急速に広げる性能による。たとえば、ペルフルオロカルボン酸水溶液の表面張力は常温で 15~23 dyn/cm になる。第 2 の理由として、油面上のフッ素系界面活性剤の分子膜は油の蒸発を大幅に抑えることである。たとえば、ガソリンに 0.003 wt % 添加するだけで、通常の引火点試験では不燃性となるという^{27)~28)}。このように分子膜形成能力があることから、この泡は別名水成膜泡または AFFF (aqueous film foaming

foam) ともよばれる。しかし、この膜は高温の油の表面には形成されていないという報告もある²⁹⁾。

この泡消火剤はフルオロカーボン基により化学的にかなり安定で、長期保存に耐え、また耐薬品性にもすぐれている。耐薬品性があることから粉末消火剤やタンパク泡消火剤との併用が可能である。たとえば、飛行機火災など急速な人命救助を必要とするときには、ドライケミカルとライトウォーターを併用して、ドライケミカルの単独使用時よりも確実にしかも急速に消火することができる。ライトウォーターの石油類火災に対する消火能力は油の予燃時間が短く、同時に油層の厚みが薄い流出油火災などに対してはタンパク泡の約 2 倍の速さで消火できる³⁰⁾。しかし、タンク直径 10 m 以上、タンク壁の高さ 10 m 以上、貯蔵油層の厚みが 1 m 以上で数 10 min 以上燃焼している大規模タンク火災に適用した場合、高温で沸騰状態の油面上ではフッ素系界面活性剤の特徴である表面膜を形成しにくく、また 1 000℃ 以上に赤熱されたタンク壁により、タンク周辺の表面膜が破壊され消火が困難になる。最近このような短所を克服するために、泡の膨張率を 2~3 倍に抑え、泡中に含まれる水分の量を多くし、これによって泡の油汚染度を低め、同時にタンク壁と油面の冷却を速め、ライトウォーターの表面膜形成をしやすくする方法がとられるようになった。アメリカの NFPA (No. 11 B, 1981) では、タンク壁の冷却をすることと再燃防止に注意することを条件に、この泡をタンクの固定泡消火設備に使用することを認めている。なお、石油類火災に対するライトウォーターを含む各種泡消火剤の消火性能については文献^{31)~34)}を参照されたい。

7・4 合成界面活性剤泡消火剤

この種の泡消火剤には坑道、地下街、高層建物などのような限られた空間内の密室火災用消火剤として開発された高膨張泡剤 (high expansion foam) を基にして、これを石油類火災にも併用できるように改良したものが

多い。したがって、起泡成分としては起泡力の高い硫酸ドデシル=トリエタノールアミン、硫酸ドデシル=ナトリウム、硫酸ドデシル=アンモニウム、硫酸ドデシルポリオキシエチレン=ナトリウムなどアニオン界面活性剤が多く使用されている。このほか泡安定性、耐硬水性、耐油性、耐熱性、耐低温性をよくするための各種の添加剤が加えられている³⁵⁾。この泡消火剤を高膨張泡として使用するときの最適膨張率はビル、地下街、倉庫、船倉などのいわゆる密室火災や化学工場のプラント火災、そのほかLPGなどの液化ガスには500倍以上(高膨張泡)、また流出油などの油火災には200~300倍(中膨張泡)がよいとされている。また建物、駐車場などの固定泡消火設備に使用する場合の最適泡水溶液供給率は、アメリカの防火協会規則(NFPA, No. 11 A)とわが国の消防法(施行規則第18条)においても定めている。Fig.-5はNFPA, No. 11 Aに基づき、倉庫、地下駐車場などで使用されている固定及び可搬式高膨張泡発生装置を示したものである。

このタイプの泡消火剤の長所は、まず第1に、低膨張から高膨張まで任意に膨張率を変えることにより、液体火災のみならず、固体燃料、気体燃料などの広範囲にわたる火災にも使用できることである^{36)~37)}。第2は、品質が安定しているため長期間保存してもタンパク泡消火剤に比べ、品質の劣化が著しくないことである。第3は、泡の流動性がよいため、流出油火災に対し中・高膨張泡を使用した場合、タンパク泡の約1.5~2倍の速さで消火できるといわれることである。なお、同量の泡水溶液を低、中、高膨張の状態で使用したときの消火効果から、この泡消火剤を石油類火災に適用する場合には、低膨張泡よりも油による汚染の少ない中または高膨張泡として使用するほうが望ましい。NFPA, No. 11 Aによれば、アルコール類など水溶性液体燃料以外の可燃性液体火災に対し、膨張率400倍以上の高膨張泡を適用した場合、燃焼面上に泡がたまる速度が3 ft (0.9 m)/

min 以下になると消火は長引き、また膨張率400倍以下の泡では、この速度以下でも消火は可能であるとされている。第4は、高膨張泡を建物火災に使用した場合、消火の際の使用水量が少なくすみ、したがって消火後の冠水による損害が少ないことである。

一方、短所としては、第1に現在市販されている国家検定品は、長時間燃焼している石油タンク火災に対してはタンパク泡消火剤、フッ素タンパク泡消火剤、ライトウォーターなどに比べ、高温の石油類に対する耐油性に劣り(Fig.-4参照)、消火後油面を覆っている泡層が急速に消滅し、油面が露出することである^{20),34),38)}。したがって、赤熱したタンク壁により再燃の危険がある大規模石油タンク火災には適さない。第2は、中・高膨張泡は、各種燃料の熱分解生成物や燃焼生成物にあって、その膨張率が著しく低下する場合があることである^{39)~41)}。第3は、この泡消火剤に多く使用されているアニオン系界面活性剤はカチオンにあって、カチオン-アニオン錯体をつくり、親水性が失われて沈殿を形成し、起泡力も著しく低下する場合があることである。なお、この現象は第2の短所とも関連しているものと考えられる。また耐油性に関係している成分の表面張力低下作用や乳化作用も、ある種の物質にあって著しく悪くなる場合がある。したがって異種の泡消火剤の原液または泡同士の併用には問題がある。なお、NFPA, No. 11 Bでも合成界面活性剤泡原液とタンパク泡、フッ素タンパク泡及びライトウォーター原液との混合は認めていない。第4は、高膨張泡として使用する場合、泡の放出口から火災地点まで泡を到達させる距離、すなわち射程が短いことである⁴²⁾。したがって、射程を伸ばすための泡の輸送方法を確立することは、今後高膨張泡の重要な研究課題となるであろう。

最近注目されている合成界面活性剤泡消火剤にシリコン界面活性剤泡消火剤がある。かつては石油類火災用としてある種のシリコン類が用いられることがあ

Fig.-5 How high-expansion foam is made.

た。たとえば、化学泡に非イオン性のアルキルシリコン重合体を加えて燃焼面を急速に覆う方法などがある(アメリカ特許 2790502)。その後、消火剤に適したシリコン界面活性剤が本格的に出現したのは、アメリカの Bailey, O'Conner ら(アメリカ特許 2834748, 同 2917480)によってポリウレタンの起泡剤として開発されたポリメチルシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を消火用に改良するようになってからである。1968年にアメリカの Union Carbide 社(特許公告 昭 47-20880)と Goldschmidt 社(特許公告 昭 47-21080)から公表された。西ドイツのシリコン系泡消火剤“シロキサン SW-802”は Goldschmidt 社の G. Rossmly らにより発明されたものであるが、この特許によれば“シロキサン SW-802”の一例としてあげられているシリコン界面活性剤は次の 3 種である。

- i) サルフェート基またはスルホナート基を含むポリシロキサン化合物

R: トリメチルシリル基

R¹: アリルまたはアルキル基

- ii) 非イオン性親水基を有するポリシロキサン化合物

R⁴: 水素またはアルキルまたはアリル基

- iii) カチオン活性基, 特にアンモニウム基を有するポリシロキサン化合物

Y: $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

R⁵: 水素またはアルキル基

Z: ハロゲン特に塩素

なお, シロキサン SW-802”に含まれるアニオン系シリコン界面活性剤の有効成分量は約 50 % である。この泡消火剤は, pH 7.5~8.0, 比重は 20℃ で 1.08, 粘度は 20℃ で 20~25 cP, 最低貯蔵温度 -7℃, 表面張力は 2 vol % 水溶液で 21.7 dyn/cm である。またこの泡消火剤は固体及び液体火災に使用可能で, 石油類のほかエタノール, ブタノールなどの水溶性液体火災にも適用でき

Flash point: measured by the tag closed cup flash point tester

Fig.-6 Variation of flash points of aqueous fuel solution with fuel concentration.

るとされている。なお, 高膨張泡の消火性能及び起泡性能に関する詳細については文献^{43)~50)}を参照されたい。

7.5 水溶性液体用泡消火剤

アルコール, ケトン, エステル, アルデヒド, エーテル, カルボン酸, アミンなどの水溶性液体火災の際, 前述の石油類火災用泡消火剤から発生させた泡を燃焼液面に注入しても, その多くはたちまち消泡して泡層が液面に拡大せず, 消火不能になる。消泡速度は液温が上昇すると著しく増大する。一般に水溶性液体は, メタノール, アセトンなど水に易溶性のもの(親水性極性液体)とブタノール, エチルエーテルなど水に難溶性のもの(疎水性極性液体)とに大別できる。そのうち親水性極性液体は水により希釈されていくにつれ, その引火性及び燃焼性は減少し, 一定の希釈度に達するともはや継続燃焼しなくなる。Fig.-6⁵¹⁾によれば, もはや引火しなくなる水溶液濃度の下限値(実測値)は, メタノールでは 2.9 vol % (引火温度 62.0℃), アセトンでは 0.5 vol % (引火温度 51.5℃)であった。したがって親水性極性液体の場合には水による希釈消火法ということも一応考えられるが, それには大量の水を必要とする。また水による希釈効果の少ないブタノールなどのような疎水性極性液体もあり, また貯蔵タンク内の貯蔵量によっては, 消火水によってタンク外へあふれ出ることにより, 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ない。Fig.-6 は各種水溶性液体燃料の水溶液濃度と引火温度(引火点)の関係を示したものである。

また, 水溶性液体燃料は極性度, 官能基, 炭素数の相違によって燃焼性, 反応性が異なり, 同一の水溶性液体用泡消火剤を用いても液体の種類により消火に難易が生

Table-6 Classification of water miscible polar solvent type-foams by surfactant, composition and mechanism for fire extinguishing actions.

Type of foam	Surface-active agent	Composition	Mechanism for fire extinguishing action			
			Premix with water	Dilution of fuel with water	Decrease of surface tension of aqueous solution	Formation of polymeric gel
Metal soap type protein foams	Hydrolyzed keratin type protein (Amphoteric surfactant)	Hydrolyzed protein + Fe(II) + metal soap	×	○	×	×
Fluoroprotein foams	Fluorinated surfactant + hydrolyzed keratin type protein	Hydrolyzed protein + Fe(II) + Fluorinated surfactant	○	○	○	×
Synthetic surfactant foams	Siliconized surfactant	Siliconized surfactant + Synthetic surfactant	○	○	○	×
High polymeric gel forming foams	Synthetic surfactant	Water soluble high polymer (polysaccharide, polyvinyl alcohol <i>etc.</i>) + Synthetic surfactant (Hydrocarbonic, Fluorinated, Siliconized <i>etc.</i>)	a : ○ b : ○	○ ×	× ○	○ ○
a { Low viscosity and Newtonian liquid types						
b { High viscosity and thixotropic liquid types						

○ : Possible × : Impossible

ずる。たとえばメタノール、エタノールのように極性が高く、燃焼熱の小さい炭素数の少ないものは消火しやすいが、ブタノール以上の高級アルコールになると極性が減少する一方、燃焼熱は増大するため消火が困難になる。またアルデヒド類のように反応性の高いものは泡消火剤と反応し、消火不能になる場合がある。1933年、Boydが水溶性液体火災用として化学泡を改良して以来（アメリカ特許 2269426）、この火災用として多数の特許^{52)~55)}が提出されている。しかし、水溶性液体用泡消火剤の消火性能に関する論文はきわめて少ない^{51), 56), 57)}。現在市販の水溶性液体用泡消火剤を大別すると、天然タンパク（ケラチン）分解物系と合成界面活性剤系に分けられる。Table-6は水溶性液体用泡消火剤を種類別、組成別、消火機能別に分類したものである。なお、水溶性液体用泡消火剤について、我が国の規格はなく、現在、石油類用泡消火剤と並んで、その規格が国際標準化機構（ISO）で審議中である。

7.5.1 金属セッケン型タンパク泡消火剤

このタイプの泡消火剤は、石油類火災用タンパク泡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、すなわち、ケラチン加水分解物に耐液性、耐熱性を向上させるのに必要な金属セッケンを添加したものである。古くから商品化され、現在でもわが国の水溶性液体貯蔵所の固定泡消火設備に使用されている。新橋⁵⁸⁾によれば、耐液効果がある物質として、ラウリン酸またはやし脂肪酸アルミニウム塩をあげているが、一般にはトリエ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（C₈~C₁₈）とその金属塩が使用されている。金属としては、亜鉛、アルミニウムの塩化物や亜鉛、アルミニウム、鉄（II）、カルシウムの乳酸、クエン酸、グリコール酸などの化合物が使用されている。このほか原液の沈殿、濁り、凍結の防止など貯蔵性能の向上を目的として、さらに市販の界面活性剤や不凍液のエチレングリコールなどが添加されている。次にアメリカ特許 2748078による配合例を示すと、タンパク加水分解物 68 wt %、乳酸アルミニウム 2.9 wt %、ジイソプロピルナフタレンスルホナート 9.7 wt %、やし脂肪酸 2.3 wt %、トリエタノールアミン 1.7 wt %、メタノール 7.7 wt %、水 7.7 wt %である。使用時の実用濃度は6~7 vol %となっている。

この泡消火剤の短所は、まず第1に、タンパク加水分解物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ことで、特に水と原液をあらかじめ所定の濃度に混合するいわゆるプレミックス (premix) 状態にすると、数 min 以内に沈殿が生ずることである。したがって消火の際に、火災現場で水と混合後 2~3 min 以内に使用しないと水流中に沈殿が生じ、この結果、著しく消火効果が減ずる。第2は、燃焼液面へ泡を注入する際、きわめて静かに液面に泡をのせないと (gentle application), 泡の分散、消滅が速くて消火効果が減退するなど使用上の欠点も多い。第3は、pH 変化によって変性しやすいタンパク質を含むため、酢酸のような強酸性の有機酸や水に難溶性のブタノールなどには消火効果が少ないなど用途面での欠点も多いことである。第4は、この泡消火剤の特徴として、消火用水によって燃料がある程度希釈された後、初めて燃焼液面上に泡が展開するいわゆる希釈タイプの泡であるため、水溶性液体に接触するとただちに燃焼液面上にゲル膜を生ずる非希釈タイプの高分子ゲル生成型泡消火剤 (後述) に比べ、消火がかなり長引くことである。一方、長所としては消火後の再燃防止性能に優れていることである。

7・5・2 フッ素タンパク泡消火剤

前述 7・5・1 の金属セッケン型タンパク泡消火剤の欠点を補った泡消火剤として、最近高分子ゲル生成型泡消火剤とともに注目されているのが、このタイプの泡消火剤である。この種の泡消火剤は、石油類用フッ素タンパク泡消火剤を水溶性液体火災にも使えるように改良したものが多く、したがって石油類火災にも使用可能である。その使用の際は、金属セッケン型タンパク泡とは異なり、プレミックスが可能であり、また水と原液を混合してから発泡させるまでの経過時間 (トランジットタイム, transit time) を 30 min 以上と大幅に延長することが可能である。

この泡は、金属セッケン型タンパク泡と同様、消火の特徴が希釈タイプに属するため、非希釈タイプの高分子ゲル生成型泡に比べ、消火はかなり遅い。しかし、金属セッケン型タンパク泡に比べ、速く消火ができる。また金属セッケン型タンパク泡と同様、消火後も泡層は長時間液面上に残り、タンパク泡特有の優れた再燃防止性能を保持している。このように従来の金属セッケン型タンパク泡消火剤にない優れた諸性能を有しているため、今後この泡消火剤は高分子ゲル生成型泡消火剤と並んで金属セッケン型タンパク泡消火剤に代わる有力な泡消火剤となると予想される。なお、現在国産品には数社の製品があり、また外国品にはイギリス Geogre Angus 社の "Fluoropolydol", ドイツ Total 社の "Komet Extract AF" などがある。使用時の実用濃度は 6 vol % と

なっている。

7・5・3 シリコン系合成界面活性剤泡消火剤

前述 7・4 のシリコン系泡消火剤 "シロキサン SW-802" の系統の泡消火剤に合成界面活性剤を添加したものである。わが国でも国産品が市販されているが、消火性能に関しては未確認である。

7・5・4 高分子ゲル生成型泡消火剤

このタイプは燃料液面上に不溶性高分子を生成する方法である。この泡消火剤を物性面から分類すると a. 低粘度及びニュートン流動系と、b. 高粘度及びチキソトロピック流動系に大別できる。a に属するものは、水溶性高分子のアルギン酸ナトリウム、ペクチン、ポリ (アクリル酸)、ポリ (ビニルアルコール) などに炭化水素系界面活性剤を添加したものである。これはドイツで開発されたもので、消火水による液表面濃度の希釈効果と水を含んだ水溶性高分子に対する水溶性液体の脱水作用とを利用して、燃焼液面に耐液性の良好な高分子ゲル層を形成させることをねらったものである。合成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塩 ($C_{12} \sim C_{18}$)、硫酸ドデシル=ナトリウム、イミダゾリン系があげられる。次にドイツ特許 957443 (1957) による配合例を示すと、スルホナート系界面活性剤 17 %, アルギン酸ナトリウム水溶液 82 %, 1-デカノール 1 % である。西ドイツ Paasch 社の "Moussol G" はこの特許によりつくられ、使用時の実用濃度は 5~7 vol % となっている。b に属するものは、水溶性高分子にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などを添加したものである。これは前述のタイプとは異なり、消火水による希釈効果は少なく、主に水溶性高分子のゲル化とフッ素系、シリコン系界面活性剤による表面張力低下作用によって、燃焼液面上に水溶性高分子のゲル層とフッ素系やシリコン系界面活性剤の分子膜を急速に形成させ、二重泡層による強力な消火効果をねらったものである。またこの泡消火剤は水溶性高分子のゲル溶液であるため、常温で数千 cSt 以上ときわめて粘度が高く、さらに凍結温度も比較的高いなど、従来の泡消火剤に見られなかった短所を有している。しかし、チキソトロピック粘度特性をもっているため、外部的応力がかかると動粘度は急速に低下し、実用発泡器の圧力式プロポーションナーなどを用いれば支障なく泡放出が可能である⁵⁹⁾。

水溶性高分子として使用可能のものは、スクレログルカン、キサンタンガムなど多糖類や変性ポリビニルアルコールなどがあげられる。このタイプは、アメリカで開発されたもので 7・5・2 のフッ素系タンパク泡消火剤と同様、石油類火災にも使える万能型の泡消火剤として注目されている。現在、National Foam System 社の "AER-O-WATER PSL" (日本特許、特許公告昭

54-24240 ; 公開特許昭 54-9497) のほかに, 3 M 社の
“ライトウォーター ATC 600” が商品化されている。

[平成 5 年 (1993 年) 3 月 9 日受理]

文 献

- 1) 日本火災学会編, “火災便覧” 共立出版 (1984) p. 1 000
- 2) 新居六郎, 星野 誠, 表面, 6, 1 (1968)
- 3) J.J. Bikermann, “Foams”, Reinhold (1953)
- 4) 星野 誠, 新居六郎, 油化学, 18, 685 (1969)
- 5) 損害料率算定会, 泡消火設備規則, 消 火 設 備, 5, 39 (1969. 11)
- 6) 泡消火薬剤の技術上の規格, 自治省令第 26 号 (1975. 12)
- 7) 星野 誠, 油化学, 29, 103 (1980)
- 8) 星野 誠, 油化学, 35, 37 (1986)
- 9) 上原陽一, 大阪消防 (その 1~その 9) (1963-1964)
- 10) D.N. Meldrum, J.R. Williams, C.J. Conway, *Fire Technology*, 1, 112 (1965)
- 11) 新居六郎, 消防研究所報告, 25, 10 (1964)
- 12) 星野 誠, 消防研究所報告, 27, 1 (1966) ; 31, 1 (1970) ; 34, 39 (1971) ; 火災, 23 (1), 15 (1973)
- 13) S.P. Benson, D.J. Griffiths, D.M. Tucker, J.G. Corrie, *Fire Research Note*, No.980, 2 (Aug. 1973)
- 14) 日本船舶用品検定協会, タンパク泡原液の経年変化に関する調査研究報告書 (1978. 3)
- 15) J.M. Perri, F. Hazel, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 549 (1946)
- 16) 泉 富雄, 日本火災学会論文集, 10, 21 (1961)
- 17) I. Inoue, *Memories of the School of Science and Engineering, Waseda University*, 28, 15 (1964)
- 18) 星野 誠, 油化学, 25, 793 (1976) ; 29, 102 (1980)
- 19) 星野 誠, 油化学, 37, 367 (1988)
- 20) D.J. Griffiths, *Fire Research Note*, No.975, 8 (June 1973)
- 21) E.M. Evans, J. Whittle, *Fire Prev. Sci. Tech.*, No. 8, 21 (1974)
- 22) E.M. Evans, J. Whittle, *Fire Prev. Sci. Tech.*, No. 14, 18 (1976)
- 23) 矢野義久, 梅津 紘, 三宅 進, 火災, 29(3), 11 (1977)
- 24) 中久喜厚, 消防研究所報告, 44, 1 (1977)
- 25) American Petroleum Institute, Pub. 2021 (Nov. 1974)
- 26) R.L. Tuve, H.B. Peterson, K.J. Jablonski, R.R. Neil, U.S. Naval Res. Lab. Report, No. 6057 (March 1964)
- 27) R.A. Guenther, M.L. Vietor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1, 165 (1962)
- 28) J.H. Simons *et al.*, “Fluorine Chemistry”, 5, Academic Press (1964) p.385
- 29) 沖山博道, 火災, 29 (1), 48 (1979)
- 30) D.N. Meldrum, *Fire J.*, 66 (1), 57 (1972)
- 31) H.B. Peterson, E.J. Jablonski, R.R. Neill, R.L. Gipe, R.L. Tuve, U.S. Naval Res. Lab. Report, No. 6573 (August 1967)
- 32) D.W. Fittes, P. Nash, *Fire*, 61, 170 (1968)
- 33) D. Hird, A. Rodriguez, D. Smith, *Fire Technology*, 6, 5 (1970)
- 34) 星野 誠, 林 幸司, 消防研究所報告, 39, 49 (1975) ; 46, 31 (1978)
- 35) 日本特許, 昭 40-28436, 昭 45-40, 昭 45-13400, 昭 45-14360, 昭 46-36360, 昭 46-20559, 昭 48-19037, 昭 48-44356, 昭 50-14075, 昭 52-44160, 昭 54-12160
- 36) W.B. Jamison, *Fire J.*, 61(6), 43 (1967)
- 37) K. Zuber, *Fire Technology*, 12, 41 (1976)
- 38) 沖山博道, 火災, 28 (5), 28 (1978) ; (6), 33 (1978)
- 39) J.R. William, *Fire J.*, 62 (6), 32 (1968)
- 40) N.J. Alvares, A.E. Lipska, *J. Fire and Flammability*, 3, 88 (1972)
- 41) R.S. Alger, N.J. Alvares *et al.*, *Naval Ordnance Lab. Report*, 71-9 (Feb. 1971) ; 72-93 (April 1972)
- 42) 新居六郎, 消防研究所報告 39, 1 (1975) ; 46, 47 (1978)
- 43) 消防大学校実務研究論文集, 17, 175 (1969)
- 44) 新居六郎, 消防研究所報告, 29, 13 (1969) ; 31, 7, 15 (1970) ; 32, 1, 23 (1970), 34, 45 (1971)
- 45) 輪千 正, 松川 渉, 伊藤金夫, 高橋伸実, 島 光男, 東京消防庁科学研究所報告, 2, 40 (1965) ; 3, 50 (1966) ; 4, 66 (1967)
- 46) D.J. Rasbach, B. Langford, *Fire Technology*, 2, 298 (1966)
- 47) I. Wilder, *Fire Technology*, 5, 25 (1969)
- 48) W.B. Jamison, *Fire Technology*, 6, 39, 140 (1970)
- 49) D.E. McDaniel, U.S. Coast Guard Reserch and Development Center Tech. Report (August 1974)
- 50) 梅津 実, 油化学, 18, 678 (1969)
- 51) 星野 誠, 林 幸司, 消防研究所報告, 50, 72 (1980)
- 52) *Brit. Pat.*, 434856 (1935)
- 53) *US Pat.* 2136963 (1938), 2212470(1940), 2232053 (1941), 2614978 (1952), 2758969 (1954), 2748078 (1956)
- 54) *Ger. Pat.*, 697646, 957443 (1957)
- 55) 日本特許, 特許公告 昭 35-7459, 特許公告 昭 45-16037, 特許公告 昭 49-14199, 公開特許 昭 53-145398
- 56) L.R. Dimaio, P.J. Chiesa, M.S. Ott, *Fire technology*, 11, 164 (1975)
- 57) 星野 誠, 林 幸司, 消防研究所報告, 48, 1 (1979) ; 52, 7 (1981)
- 58) 新橋照也, 泉 富雄, 日本火災学会論文集, 12, 36 (1964)
- 59) D.E. Elliott, P.J. Chiesa, *Fire Technology*, 12, 141 (1976)