

☆ [甲種危険物取扱者試験] 性消③： 第三類危険物について、わかりやすく解説！

○第三類危険物の性質と概要

性質	性状	概要
自然発火性物質 および 禁水性物質	液体 または 固体	<ul style="list-style-type: none">・試験結果により、空気中あるいは水と接触して発火する危険性が認められた化合物・それ自体は可燃性ものが多いが、不燃性のもの（例、炭化カルシウム）もあり、常温において液体と固体がある・空気または水との接触により、直ちに危険が生じるものがある（例、ナトリウムやカリウム）・黄りんのように自然発火性のみを有しているもの、あるいはリチウムのように禁水性のみを有しているものもあるが、ほとんどものは両性質を有している・ハロゲン元素などと激しく反応し、有毒ガスを発生するものがある

○第三類危険物の火災予防

- **禁水性のものは水との接触を避ける**
- **自然発火性のものは、空気との接触、炎、火花、高温体との接触・加熱を避ける**
- **通風、換気のよい冷所に小分けにして貯蔵する**
- **保護液に保存するものは、保護液から露出しないようにする（例、ナトリウム）**

○第三類危険物の消火方法

禁水性物質には、**注水消火を避け、乾燥砂**か**炭酸水素塩**などの**粉末消火剤**を使用する。**自然発火性物質**には、水、強化液、泡などの**水系消火剤**を用いる。乾燥砂は、すべての第三類危険物の消火に使用できる。

○第三類の主な危険物

品名	燃焼性	指定数量
カリウム	○	10 kg
ナトリウム	○	
アルキルアルミニウム	○	
アルキルリチウム	○	
黄りん	○	20 kg
アルカリ金属およびアルカリ土類金属	○	10 kg
有機金属化合物	○	
金属の水素化合物	○	50 kg
金属のりん化合物	×	
カルシウムまたはアルミニウムの炭化物	×	50 kg
その他	○	300 kg

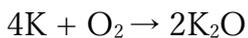
○カリウム K

・性状および危険性

- 自然発火性および禁水性
- 比重：0.86、融点：64°C
- 銀白色の柔らかい金属
- 水と激しく反応して水素と熱を発生し、カリウム自身も燃える



反応熱 $Q = 388.5 \text{ kJ/mol}$ (発熱反応)



- ✓ 融点以上に熱すると、紫色の炎を出して燃焼する
- ✓ 吸湿性がある
- ✓ 多くの有機物に対して、ナトリウムより強い還元作用を示す
- ✓ 長時間空気と接触すると自然発火するおそれがある

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

水分・空気に触れないように、保護液(灯油、流動パラフィン)に完全に浸して貯蔵しておく

・消火方法

消火剤：乾燥砂、ついで金属火災用粉末消火剤(塩化ナトリウムなど)が有効

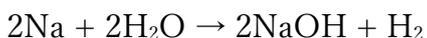
消火効果：窒息消火

水の使用は厳禁

○ナトリウム Na

・性状および危険性

- ✓ 自然発火性および禁水性
- ✓ 比重：0.97
- ✓ 銀白色の柔らかい金属
- ✓ 水と激しく反応して水素を発生し、空気中の水分やアルコールとも作用し、水素を発生する



$Q = 369.2 \text{ kJ/mol}$ (発熱反応)

- ✓ 長時間空気と接触すると自然発火するおそれがある
- ✓ 直接体に触れると皮膚を炎症させる

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

✓ 水分・空気に触れないように、保護液 (灯油、流動パラフィン) に完全に浸して貯蔵しておく

■ 取り扱い時は、皮膚に触れないようにする

・消火方法

消火剤：乾燥砂、ついで金属火災用粉末消火剤 (塩化ナトリウムなど) が有効。水の使用は厳禁。

○アルキルアルミニウム … アルキル基がアルミニウム原子に1つ以上結合した化合物のことで、中にはハロゲン元素が結合したもの (例. ジエチルアルミニウムクロライド) もある。ベンゼン、ヘキサンなどの溶剤で希釈したものが流通しており、純品より反応性が低い。空気または水の使用との反応性は、炭素数、ハロゲン元素が多いほど小さい。

トリエチルアルミニウム $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

・性状および危険性

■ 自然発火性および禁水性

■ 無色液体

■ 空気中で自然発火する

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

■ 常に窒素などの不活性ガスの中で貯蔵し、空気または水と絶対に接触させない

■ 耐圧性の容器を使用し、破損を防ぐため、安全弁または可溶栓をつける

・消火方法

消火剤：効果的な消火剤はない。乾燥砂で流出を防ぎ、火勢を制御しながら燃え尽きるまで監視する。水、ハロゲン化物は使用不可。

○アルキルリチウム … アルキル基にリチウム原子が結合した化合物

ノルマルブチルリチウム $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

・性状および危険性

- 自然発火性および禁水性
- 黄褐色の液体
- 空気と接触すると白煙を生じ、やがて燃焼する
- 水、アルコール、アミンと激しくて反応する
- ベンゼン、ヘキサンなどの溶剤で希釈したものは、純度の高いものよりも反応性が低下する
- 目や皮膚を刺激する

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

- 常に窒素などの不活性ガスの中で貯蔵し、空気または水と絶対に接触させない
- 耐圧性の容器を使用し、破損を防ぐため、安全弁または可溶栓をつける

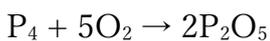
・消火方法

消火剤：効果的なものはない。乾燥砂で流出を防ぎ、火勢を制御しながら燃え尽きるまで監視する。水、ハロゲン化物は使用不可。

○黄りん

・性状および危険性

- 自然発火性
- 白色淡黄色のロウ状固体
- 猛毒
- 発火点：約 50°C
- ニラに似た特異臭を有し、水に不溶。ジエチルエーテル、ベンゼン、二硫化炭素に溶ける。
- 発火点が低く、空気中で徐々に酸化して発火点に達すると、自然発火し五酸化二りんとなる。この際、白煙の猛毒が発生する。



- 強アルカリ溶液と接触すると、有毒な可燃性ガス(りん化水素)を発生する

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

ガラス、金属製容器に密封し、空気に触れないように、容器内で完全に水没貯蔵する

・消火方法

水、乾燥砂

○アルカリ金属およびアルカリ土類金属…アルカリ金属は水素を除く1族の元素(Li, Na, Rb, Cs, Fr)をいい、この場合のアルカリ土類金属は、Ca以下の2族元素(Ca, Sr, Ba, Ra)をいう。反応性はアルカリ金属の方が大きい。

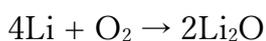
リチウム Li

・性状および危険性

- 禁水性
- イオン化傾向が大きく、水と反応して水素を発生する
- 灯油中に保管するが、比重が小さいため(0.53、単体の固体中で最も軽い)灯油に浮く
- 水と接触すると、常温では徐々に、高温では激しく反応し水素を発生するが、反応はナトリウムほど激しくない



- ハロゲンとは激しく反応する
- 加熱により燃焼して、酸化リチウムを生じる



- 炎色反応は赤色である

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

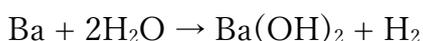
灯油、流動パラフィンに沈めて保管する

・消火方法：乾燥砂。水の使用は厳禁。

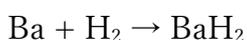
バリウム Ba

・性状および危険性

- 自然発火性および禁水性
- きわめて反応性に富み、水、アンモニア、ハロゲン、酸素、多くの酸と容易に反応する
- 炎色反応は黄緑色である
- 空気中では常温(20°C)で表面が酸化する
- 水と激しく反応して水素を発生し、水酸化バリウムを生じる



- 水素中にて200°C以上で加熱すると、水素化バリウムとなる



・消火方法：乾燥砂。水の使用は厳禁。

○有機金属化合物（アルキルアルミニウムおよびアルキルリチウムを除く）… 炭化水素基や一酸化炭素などが金属元素と結合した化合物をいい、試薬、触媒、各種反応材料などに使用されている

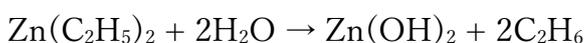
ジエチル亜鉛 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

・性状および危険性

■ 自然発火性および禁水性

■ 無色発光性液体

■ アルコール、酸、水に触れると、激しく反応して可燃性のエタンガスを発生する



・火災予防、貯蔵取扱いの注意

常に窒素などの不活性ガスの中で貯蔵する

・消火方法

粉末消火剤。水の使用は厳禁。ハロゲン系消火薬剤は、反応して有毒ガスを発生させるため、使用不可。

○金属の水素化物 … 水素と金属の化合物をいい、還元性が強く、金属の酸化物および塩化物から金属を分離する。金属の水素化物は元の金属に似た性質を持つ。

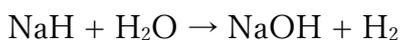
水素化ナトリウム NaH

・性状および危険性

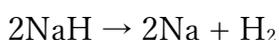
■ 自然発火性および禁水性

■ 灰色結晶性粉末

■ 湿った空気で分解し、水と爆発的に反応して、水酸化ナトリウムと水素を発生する



■ 融点 800°C で分解し、高温ではナトリウムと水素を発生する



■ 還元性が強く、金属の酸化物および塩化物から金属を分離する

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

窒素封入ビンなどに密栓して貯蔵する

・消火方法：乾燥砂。水の使用は厳禁。

水素化リチウム LiH

・性状および危険性

自然発火性および禁水性

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

窒素封入ビンなどに密栓して貯蔵する

・消火方法：乾燥砂。水の使用は厳禁。

○金属のりん化合物…りんと金属の化合物をいい、高温で分解してりんを生じる

りんカルシウム（りん化石灰） Ca_3P_2

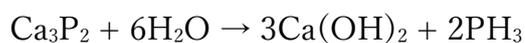
・性状および危険性

■ 自然発火性および禁水性

■ 燃焼性：不燃

■ 暗赤色の塊状固体または粉末

■ 水および弱酸と激しく反応し、分解すると有毒で可燃性のりん化水素（ホスフィン）が発生する



・火災予防、貯蔵取扱いの注意

■ 水、湿気に触れないように、乾燥した場所に貯蔵する

■ 容器は密栓し、破損に注意する

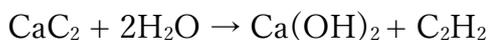
・消火方法：乾燥砂。水の使用は厳禁。

○カルシウムおよびアルミニウムの炭化物…炭素とカルシウムあるいはアルミニウムの化合物のことで、ものによってはアセチレンやメタンなどの可燃性ガスを発生する

炭化カルシウム (カルシウムカーバイド) CaC_2

・性状および危険性

- 自然発火性および禁水性
- 燃焼性：不燃
- 白色結晶
- 吸湿性があり、空気中の水分と反応
- そのものは不燃性だが、水に分解して猛毒なアセチレンガスと熱が発生し、水酸化カルシウムとなる



$Q = 130.3 \text{ kJ/mol}$ (発熱反応)

- 高温では強い還元性を有する
- 高温で窒素ガスと反応させると、石灰窒素を生成する

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

- 水、湿気に触れないように、乾燥した場所に貯蔵する
- 容器は密栓し、破損に注意する

・消火方法

乾燥砂。水の使用は厳禁。

炭化アルミニウム Al_4C_3

・性状および危険性

- 自然発火性および禁水性
- 燃焼性：不燃

・火災予防、貯蔵取扱いの注意

- 水、湿気に触れないように、乾燥した場所に貯蔵する
- 容器は密栓し、破損に注意する

・消火方法

乾燥砂。水の使用は厳禁。

○その他 … 塩素化けい素化合物 (けい素と化合した物質が塩素化されたもの) が指定されている

トリクロロシラン SiHCl_3

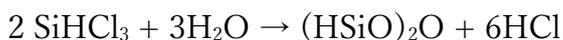
・性状および危険性

■ 自然発火性および禁水性

■ 無色の液体

■ 引火点： -50°C 以下

■ 水・水蒸気と反応して発熱し、発火する危険性がある。その際、毒性および腐食性の煙霧 (塩化水素ガス) を放出する。



・火災予防、貯蔵取扱いの注意

酸化剤との接触を避け、水分、湿気に触れない乾燥した場所にて、密封した容器内に貯蔵する

・消火方法

乾燥砂、二酸化炭素消火、粉末消火。水の使用は厳禁。