

アルキルアルミニウム及び有機金属化合物に 起因した火災に対する火災抑制剤について

ヤマトプロテック株式会社

吉 川 昭 光

1. はじめに

アルキルアルミニウム及び有機金属化合物（以下、「アルキルアルミ類」と称する。）は、化学工場や半導体工場等で使用され、その用途はプラスチックや合成ゴムの重合助触媒、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエンゴムの重合触媒、太陽電池の絶縁膜等の製造である。アルキルアルミ類を用いて製造される物品は現代生活に欠かせないものとして、その重要度はますます高まっている。

しかし、アルキルアルミ類の多くは、取扱う上で非常に危険な性質を持つ物質である。特徴的な性質として、空気に触れると自然発火すること、水に触れると爆発的に反応して発熱すること、さらに、200℃前後で熱分解し暴走反応状態となることが挙げられる。そのため、消防法では、禁水性物質として危険物第3類（自然発火性物質及び禁水性物質）に指定され、その移送及び貯蔵・取扱い等は、厳しく規制されている。

現行の消防法では危険物第3類に適応可能な消火設備に使用できる消火剤は、消火粉末（炭酸水素塩類等）、乾燥砂、膨張ひる石、膨張真珠岩が規定されている。これらのうち炭酸水素塩類は熱で分解して水が発生するため消火活動時にアルキルアルミ類の加水分解が生じ、燃焼を促進する場合がある。

また、乾燥砂等は窒息効果により一旦消炎したとしても、内部にアルキルアルミ類が活性を持ったまま残存しており、空気との再接触によ

り再燃が生じるおそれがある。

現実のアルキルアルミ類の火災では、小規模な火災であれば乾燥砂等や消火粉末による窒息消火で対処できる。しかしながら、大規模な火災の場合は禁水性物質であるが故に水による冷却が期待できないため、乾燥砂等で流出拡大を抑制しつつ、燃え尽きるまで監視する以外に手立てがないのが実情ではないか。

過去に発生した、2007年山口県周南市、2011年大阪府堺市の大規模な流出事故においても、火災の拡大防止を図りつつ、燃え尽きを待つこととなり、積極的な消火活動が行えなかったことが報告されている。

実際の火災事故の経験より、

- ①流出したアルキルアルミ類が燃え尽きるまでの間、周囲のアルキルアルミ類の貯蔵設備等に対し、火災からの輻射熱の遮断および冷却の必要性
- ②消火活動中にアルキルアルミ類と接触しても爆発的な反応を生じない消火剤であること
- ③遠方から燃焼箇所を窒息できる手立ての必要性
- ④アルキルアルミ類を消炎後に安全な物質に分解できることの必要性

などの課題・要請が抽出提起された。

これらアルキルアルミ類の特殊な性質・火災性状を考慮し、アルキルアルミ類火災の抑制効果が期待できる火災抑制剤『アルキルフォーム』をアルキルアルミ類の製造元である日本アルキルアルミ株式会社と防災メーカーのヤマトプロ

テック株式会社が共同で開発したので、その内容について本稿で紹介する。

2. アルキルアルミ類について

2-1. 厄介な性質

危険物第3類に指定されるアルキルアルミ類は、炭素原子と金属原子間の共有結合をもつ有機化合物の総称である。前からヒ素、亜鉛、水銀、マグネシウムを含む有機金属化合物はよく知られていたが、近年アルミニウムやリチウムを含む有機金属化合物が合成化学上触媒等の重要な役割を果たすことが知られるに及んで、有機金属化合物が工業的に盛んに使用されるようになった。

一般にアルキルアルミ類は無色透明（図1）で外観上は蒸留水と変わらないが、その性質は、



図1. アルキルアルミ類の外観



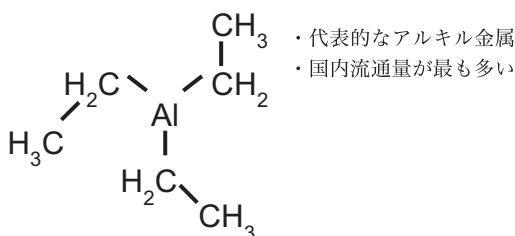
図2. アルキルアルミ類に極少水量を放射した様子

空気に触れると自然発火、水に触れると激しく反応する性質がある（図2）。

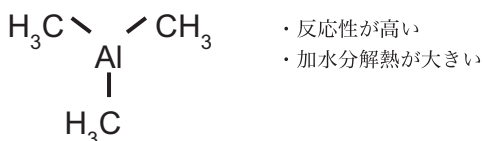
2-2. アルキルアルミ類の構造

代表的なアルキルアルミ類の構造は、下述のように少なくとも1個のアルキル基が金属と共有結合している化学構造を有している。

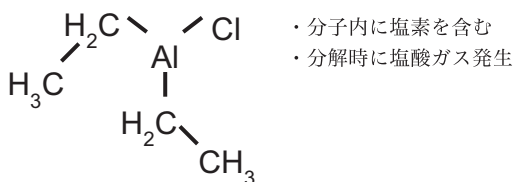
(1) トリエチルアルミニウム（略称：TEAL）



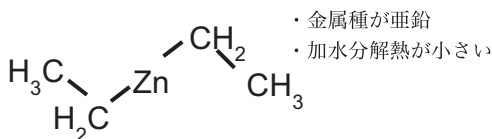
(2) トリメチルアルミニウム（略称：TMA）



(3) ジエチルアルミニウム（略称：DEAC）



(4) ジエチル亜鉛（略称：DEZ）



2-3. アルキルアルミ類の物性

アルキルアルミ類の火災時における危険性の指標として、燃焼熱、水との反応熱、発熱開始温度（熱分解が開始する温度）がある。各アルキルアルミ類の物性値を表1に示す。特にTEAL、TMAはガソリンと同程度の燃焼熱が発生するため、火災時は極めて危険である。

表 1. 代表的なアルキルアルミ類の物性

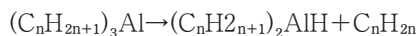
略号	分子式	燃焼熱 (kJ/g)	水との反応熱 (kJ/g)	発熱開始温度 (℃)※実験値
TEAL	(C ₂ H ₅) ₃ Al	42.7	4.6	179
TMA	(CH ₃) ₃ Al	41.4	7.1	187
DEAC	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	26.8	3.8	175
DEZ	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	26.8	2.1	137

2-4. アルキルアルミ類の発熱反応形態

アルキルアルミ類の発熱反応形態は、「熱分解」、「酸化」、「加水分解」の3つがあり、条件によっては並行して進む場合がある。各分解の反応式は以下の通り。

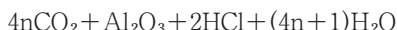
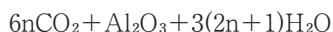
(1)熱分解（暴走反応となり継続拡大する）

一般にアルキルアルミ類は高温で不安定で、200℃前後の温度で分解し、金属アルミニウム、炭化水素類、水素を生成しながら熱分解する。



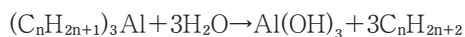
(2)酸化（空気との接触で自然発火し、火災発生）

アルキルアルミ類の酸化反応は、大きな発熱反応で、C 4 以下のアルキルアルミニウムは空気に触れると自然発火する。



(3)加水分解（水と爆発的反応を生じる）

アルキルアルミ類は水と激しく反応し、瞬間的に反応エネルギーを放出するため爆発的である。反応により炭化水素類が発生する。



3. 消防法と実際の火災状況

3-1. アルキルアルミ類の消防法上の位置付け

アルキルアルミ類の消防法上での位置付けは、消防法第2条第7項の別表第1に危険物第3類 禁水性物質に位置づけられ、その貯蔵・取扱いに関して保安上厳しい規制が行われている。

一方で、アルキルアルミ類を自然発火しない濃度となるよう危険物第4類の有機溶剤で希釈した物品もあり、それらは危険物第4類として取扱われる。

3-2. 法令基準

危険物第3類 アルキルアルミ類の指定数量は、「危険物の規制に関する政令」第1条の11の別表第3で規定、消火設備は、第20条（消火設備の基準）別表第5に消火設備及び対象物の区分が規定されている。アルキルアルミ類を含む危険物第3類 禁水性物品に適用できる消火設備の区分は表2の通り。

アルキルアルミ類に対する消火設備の区分では、粉末系の設備のみが適用するものとされている。

第三種粉末消火設備では、炭酸水素塩類等を使用した薬剤、具体的には炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム及び炭酸水素カリウムと尿素的の反応生成物をベースとした消火剤が該当する。また、第四種、第五種の消火器に使用する

表 2. 危険物第3類 禁水性物品の消火設備区分

消火設備の区分		第三種		第四種又は第五種		第五種	
		粉末消火設備		消火粉末を放射する消火器		膨張ひる石又は膨張真珠岩	乾燥砂
		その他のもの	炭酸水素塩類等を使用するもの	その他のもの	炭酸水素塩類等を使用するもの		
第三類の危険物	禁水性物品	○	○	○	○	○	○

薬剤も同様な成分で構成された消火剤が適応するものとされている。

ただし、アルキルアルミ類に関しては、「消火設備及び警報設備に係る危険物の規制に関する規制の一部を改正する省令の運用について」の運用基準内の別表に項目記載が無いため消火剤の係数が確定されていないのが実情である。実際の運用に際しては、対象物の設置状況に応じ所轄消防の指導を受け、条件設定を行い運用している。

第五種の消火設備として区分された乾燥砂、膨張ひる石、膨張真珠岩に関しては、「危険物の規制に関する規則」第31条 別表第2で規定されている。

3-3. アルキルアルミ類の実際の火災状況

アルキルアルミ類の火災は、それ自身が空気と触れるだけで燃焼し、熱分解による発熱で暴走反応となる恐れがある。漏洩流出した過去の火災事例においては、周辺建物にまで延焼するような火災規模に至った場合、現行の消火剤として規定されている炭酸水素塩類（BC 消火剤）、乾燥砂、膨張ひる石、膨張真珠岩等の薬剤では、火勢を抑制する消火効果は必ずしも十分ではなかったと報告されている。

状況として、火災時に発生した火炎と輻射熱により周辺建屋に延焼しても、禁水性物質ゆえに単純な放水が出来ず、延焼防止が困難であった。

結果、火災範囲を極力拡大させずに、可燃物の燃え尽きを待つという消極的な活動が現実的であった。また、火炎からの輻射熱が大きい状況では、周囲の電気機器・製造設備等へ多大な熱損傷を与える結果となった。

上記結果となった最大の要因は、延焼防止を目的とした有効な冷却手段がなかったことと考えられる。既存の消火剤では冷却効果が期待できず、単純な放水もできないことから、アルキ

ルアルミ類の熱分解防止、周辺建屋の延焼防止が行えなかった。

また、アルキルアルミ類の火災に対し、乾燥砂等を使用して窒息消火した場合、砂の中でアルキルアルミ類が活性を保ったまま残存しており、再燃が懸念された。「消火後に有効に残砂処理をする方法」についての検討も必要である。

一方、漏洩したアルキルアルミ類と直接接触する可能性のない部分への棒状注水による延焼防止策は十分に効果があったと報告されている。

以上のことから、アルキルアルミ類火災を有効に抑制する要件を次の4点に整理した。

①空気遮断できること

※アルキルアルミ類自体の燃焼を抑制し、燃焼熱の発生を防ぐ。

②アルキルアルミ類と接触しても爆発的な反応を起こさないこと

※消火中の人的・物的な二次被害を生じない。

③アルキルアルミ類を不活性物質に分解し無害化できること

※消炎後の再燃防止。

④アルキルアルミ類および貯蔵容器を安全に冷却できること。

※周辺設備の熱損傷、アルキルアルミ類の熱分解を防止する。

4. アルキルフォームについて

4-1. アルキルフォームとは

アルキルフォームとは、アルキルアルミ類の火災を効果的に抑制する目的で、①空気を遮断でき、②爆発的な反応を起こさず、③無害化できることに加え、④冷却できる性能を持たせた、新しいアルキルアルミ火災用薬剤である。水を含んだ液体の薬剤であることが最大の特長であり、前記の要件を満足させるため、たん白加水分解物を主成分とし発泡性を有する。図3に一般的なたん白泡薬剤と比較した泡状態の写真を



図3. 発泡させたアルキルフォームの様子

示す。

アルキルフォームは一般的なたん白泡と異なり、放射直前に水で希釈しない。アルキルフォーム原液を予め一定の濃度に水で希釈した状態で貯蔵する。実際の使用時は空気を吸入する機械的なノズルで発泡させ、流出したアルキルアルミ類へ直接放射し燃焼表面を覆い空気遮断を行うことで効果を得る。放射される泡は泡還元時間が極めて長く、高い粘性を有する特徴がある。

アルキルフォーム原液は、泡消火薬剤として国家検定型式（泡第27～6号）を取得、第4類の危険物に対するの消火性能を有する。アルキルアルミ類の火災に対する効果は「アルキルアルミニウム及び有機金属化合物に起因した火災抑制剤」として危険物保安技術協会の性能評価（危評第0076号）を取得している（危険物保安技術協会、危険物関連設備等の性能評価制度）。

4-2. アルキルフォームの火災抑制原理

水を含んだアルキルフォームが禁水性のアルキルアルミ類の火災に対し、どのようなメカニズムで火災抑制するかについて、図4のイメージ図にて原理を説明する。

図4(1)に示すように、発泡させたアルキルフォームを燃焼しているアルキルアルミ類の液面に投入する。一般の泡消火薬剤と同様に空気を遮断し、窒息効果にてアルキルアルミ類の燃焼を抑制する。

同時にアルキルフォームとアルキルアルミ類の接触面（境界面）ではアルキルフォームに含まれた水による加水分解反応が生じる（図4(2)）。前述の通り、アルキルフォームは還元時間が極めて遅いので、液滴状態でアルキルアルミ類と接触しないため、通常の水を投入したときのような爆発的な反応は生じない。また、加水分解時に発生する熱もアルキルフォーム中の水の蒸発潜熱により吸熱されるため、系外への熱の放出はない。

加水分解が進むことで最終的にアルキルアルミ類を完全に分解し、自然発火性・水との反応性を示さない不燃性の水酸化アルミニウムとすることができる（図4(3)）。水酸化アルミニウムは安定な物質であり、消火後の薬剤を安全に除去することができる（再燃のおそれがない）。また、加水分解で発生する炭化水素ガスは水蒸気と共に泡面上部から大気中へ放出される。

さらに、アルキルフォームは水を含んでいな

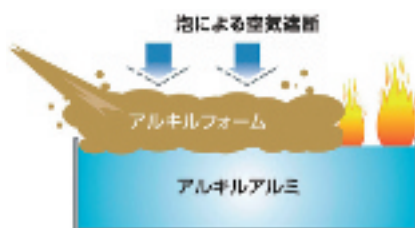


図4(1). アルキルフォームによる空気遮断

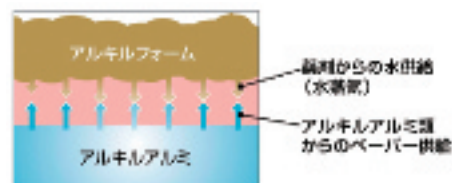


図4(2). 境界面での加水分解反応

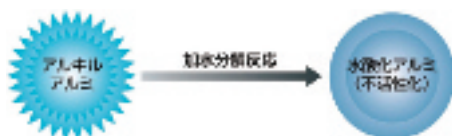


図4(3). 加水分解による不燃化

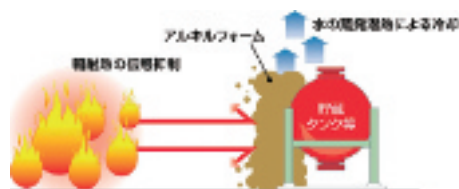


図4(4). 効率的な冷却

がら、アルキルアルミ類と接触しても爆発的な反応を示さないため、アルキルアルミ類が流出している容器そのものや周辺建屋へ直接放射して、効率的に冷却することができる（図4(4)）。

4-3. アルキルフォームの必要量

上述の原理から、アルキルアルミ類を安全に無害化するために必要なアルキルフォーム量を算出した。空気遮断によりアルキルアルミ類の燃焼を抑制しているため、燃焼熱は発生しない。従って、熱分解熱および加水分解熱をアルキルフォームに含まれる水で吸熱する条件により必要量が算出できる。

条件は、加水分解熱+熱分解発熱量 $\leq$ 水による吸熱量であれば安全にアルキルアルミ類の火災を抑制できる。

ここで、TEAL（トリエチルアルミニウム）を例に計算すると、TEALの加水分解熱=4.6[kJ/g]、熱分解発熱量=0.5[kJ/g]であるため、5.1[kJ]の熱量を吸熱するのに必要な水量は、 $5.1[kJ]/2.26[kJ/g]$ （水の蒸発潜熱）=2.3[g]、従って1[g]のTEALに対し2.3[g]の水があれば安全に分解反応を継続できる。

アルキルフォームには、水以外の成分が含まれるため、その条件を考慮すると、TEALを安全に分解するのに必要なアルキルフォーム量は、TEAL 1[g]=アルキルフォーム 3[g]となる。

4-4. プール火災模型での消火試験結果

アルキルフォームは泡性状を有するため、一般の消火器形状の機器や泡消火設備の薬剤として容易に使用可能である。図5に消火器形状の容器に充填したアルキルフォームを用いた、ア



図5. アルキルフォームでの消火試験状況（プール火災模型）

ルキルアルミ類（TEAL）のプール火災の消火状況を示す。一般的な油火災を機械泡消火器で消火するのと同様に火炎を抑制できた。

図6に消火状況を時系列で示す。アルキルアルミ類の液面上にアルキルフォームの泡が流動展開し、窒息効果により消炎することができた。さらに消炎後もアルキルフォームとアルキルアルミ類の加水分解反応が継続していることが観察された（図6-5）。加水分解終了後は（図6-6）に示すようにアルキルアルミ類は完全に分解され、泡を除去しても再燃は生じなかった。

4-5. 噴出火災模型での消火試験結果

アルキルアルミ類は、空気との接触を遮断するため、通常は窒素加圧した密閉容器にて貯蔵されている。何らかの理由でこの貯蔵容器が開口し、内圧によりアルキルアルミ類が大気下へ噴出した状況を想定した消火実験を実施した（図7）。

噴出しているアルキルアルミ類にアルキルフォームを直接放射しても、爆発的な反応は生じず、安全に火災抑制することが可能であった。

さらに、実験中に測定した容器の容器表面と内部の温度を図8に示す。アルキルフォームを放射しない場合、容器外部温度は250℃まで上昇した。これは表1に示す、各アルキルアルミ類の発熱開始温度を上回っている。

一方、同一条件でアルキルアルミ類の噴出開始20秒後からアルキルフォームを放射した場合、容器外部温度は最大で130℃、内部に至っては100℃以下に抑えられ、有効に冷却できてい



図6．アルキルアルミ類のプール火災消火状況（経時）

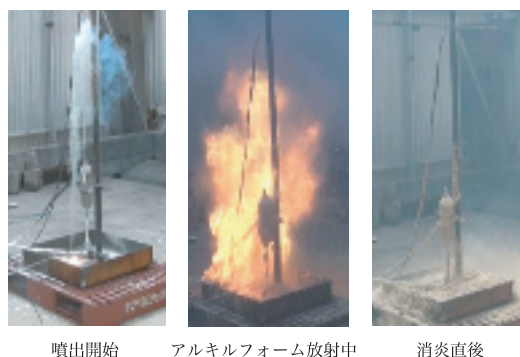


図7．アルキルフォームでの消火試験状況（噴出火災模型）

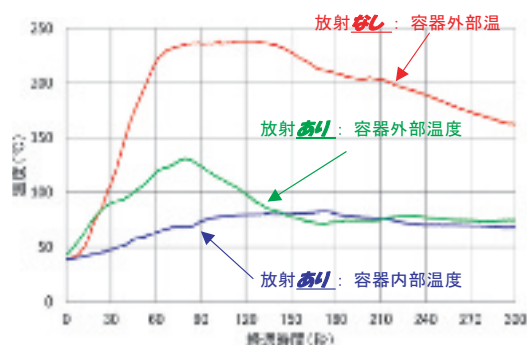


図8．噴出火災模型時の温度データ

ることが確認できた。

5. 既存の消火剤との比較

アルキルフォームと既存の消火剤について、消火活動中・消炎後の状況を比較し、その効果と使用上の注意点を整理した。

(1)炭酸水素塩類（BC 粉末）

炭酸水素塩類を投入した場合、熱分解した消火剤より気体の水が発生し、アルキルアルミ類と加水分解反応が生じることで、火災が一時的

に増大した。消炎に至るまでの時間が相対的に速いため、液層の薄い火災に対しては有効と考えられる。一方で液層の厚い火災では再燃の危険性を考慮する必要がある。

(2)乾燥砂

乾燥砂を投入した場合、爆発的な反応は生じず、窒息効果により消炎した。しかし、消炎後に砂層部を除去するとアルキルアルミ類が再燃した。以上より、乾燥砂は液層の厚い火災であっても一時的な消炎は可能であるが、消炎後の処理は慎重に行う必要がある。また、乾燥砂

の場合は燃焼場への投入方法がスコップ等の人力による手段しかないため、火災規模が大きくなれば投入できない恐れがある。

(3)膨張ひる石、膨張真珠岩

膨張ひる石、膨張真珠岩を投入した場合、爆発的な反応は生じず、窒息効果により消炎した。乾燥砂と同様、消炎後に消火剤部分を除去すると、残存していたアルキルアルミ類が再燃した。また時間経過によりアルキルアルミ類が発熱する現象が見られた。これは、隙間に含まれる空気と酸化反応が生じたためと考えられる。投入方法は乾燥砂と同じ問題を持つ。

(4)アルキルフォーム

アルキルフォームは、アルキルアルミ類表面を泡で被覆することで窒息消火することができた。同時にアルキルアルミ類を加水分解することで不燃化し、再燃の危険性がないことが確認された。

以上の結果を表3に整理した。何れも消炎効果があり消火剤としての機能は満足しているが、再燃防止・冷却効果を含めるとアルキルフォームが優れることがわかる。

表3. 各消火剤の比較

消火剤	消炎	再燃防止	冷却効果
炭酸水素塩類	○	△	×
乾燥砂	○	×	×
膨張ひる石	○	×	×
膨張真珠岩	○	×	×
アルキルフォーム	○	○	○

6. アルキルフォームの使用について

6-1. 法的な制約

アルキルフォームは既存の消火剤と比較し、冷却効果を有すること、アルキルアルミ類を分解し不燃化できること、アルキルアルミ類と接触しても爆発的な反応を生じないため、直接放射による冷却・延焼防止効果が期待できる。従って、アルキルアルミ類火災に対する積極的

な消火活動を行える利点があるが、現状の法令では、禁水性物品へ水を含んだ泡薬剤の使用は認められてない。

アルキルフォームの火災抑制効果は、危険物保安技術協会の性能評価（危評第0076号）で評価されたが、消防法令上は設置要件等の記載がされていない。そのため、法令以外での任意設置が政令23条「基準の特例」で関係市町村長等の承認を得る必要がある。現在、アルキルフォームの導入に係る法令上の取扱いについて、消防庁で検討をいただいている。

6-2. 設置要件

アルキルフォームの設置要件は、対象物となるアルキアルミ類の貯蔵量で簡易に規定できる。

前述の4-3. 項で記述した通り、アルキルフォームの必要量は対象のアルキルアルミ類の加水分解熱と熱分解熱の総和熱量を吸熱できる量となる。代表的な各アルキルアルミ類1gを安全に分解するために必要なアルキルフォーム量を表4に示す。

トリエチルアルミニウム（TEAL）を例とした場合、1gを安全に分解するのに必要なアルキルフォーム量は3gとなる。従って、アルキルフォームの基本設置量は、流出が想定されるTEALの3倍量以上と設定できる。

表4. 対象物1gを安全に分解するために必要なアルキルフォーム量（計算値）

対象物	加水分解熱 + 熱分解発熱量 (kJ/g)	対象物1g分解する アルキルフォーム量 (g)
TEAL	5.1	3.0
TMA	7.6	4.3
DEAC	4.9	2.8
DEZ	3.0	1.6

6-3. アルキルフォームの使用機器

アルキルフォームは、泡性状で放射すること

で効果が得られる。使用機器としては、従来の消防用設備で泡が放射できる設備相当に搭載可能である。

また、アルキルフォームは使用直前の希釈が必要ないため、より簡便な装置として構成できる。

可搬式の放射器であれば構成は一般的な加圧式及び蓄圧式消火器と同様となる。より大規模な消火設備であれば泡モニターや泡ヘッド等の放出口、薬剤貯蔵用タンク、圧力源（ガス加圧式、ポンプ加圧式等）の構成で使用する。

現在製品化され、任意設置として使用できる各機器類の仕様を表5に、外観図を図9、10に示す。

各機器・設備とも従来の消防機器と同様の使い方が出来、取扱及び保守についても特別な管理は必要無く、既存設備と同様な管理方法が取れるのが特徴である。よって、今後法令整備が進めば、アルキルアルミ類の火災に有効な新しい消防機材として、多大な効果が期待できる。

表5. アルキルフォームが使用可能な機器仕様
(製造元：ヤマトプロテック株式会社)

品番	形態	薬剤充填量
YAF-20	可搬式/手提げ	5 L
YAF-50	可搬式/車載	15L
YAF-100	可搬式/車載	40L
YAF-1.5T	固定式設備	1500L
YAF-1.0V	車両搭載型	1000L



図9. 可搬式放射器（外観図）
(左：手提げ 右：車載)

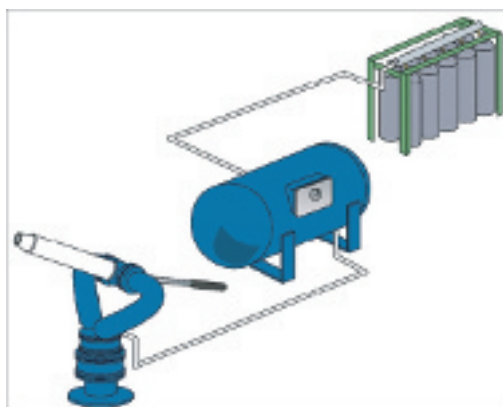


図10. 固定式設備（構成図）