

クエン酸を用いたアルカリ性物質漏洩時の消防活動について

名古屋市消防局（愛知県） 江坂 誠一

1 はじめに

(1) 研究の背景

水酸化ナトリウム（ NaOH ）やアンモニア（ NH_3 ）などに代表されるアルカリ性物質、これらは危険物同様、現代社会を支えるためになくはない物質である。水酸化ナトリウムの用途は、洗剤や消毒への使用、繊維やプラスチックの製造段階での使用や二次製品への原料などとして多岐に渡る。アンモニアの用途は、肥料、ナイロンなどの原料として使われるほか、近年では二酸化炭素（ CO_2 ）削減の目的としてアンモニアを燃料として用いる試みもされている。

水酸化ナトリウムは、主に海沿いの全国31か所の工場で生産され、近年では400万t前後が製造されている。水酸化ナトリウムは、主に48wt%以上の水溶液もしくは、98%以上の固体で流通している。

アンモニアは、近年では、生産及び輸入を合わせ100万t前後供給されている。アンモニアは、気体を圧縮し液化したものもしくは、水に吸収させたアンモニア水で高濃度のものは28wt%で流通している。

アルカリ性物質（液体）は、工場で製造されタンクローリーに充填され、一般道又は鉄道を経由して輸送される。これらは、毎年20件以上漏洩事故が発生している。水酸化ナトリウム、アンモニア及び水酸化ナトリウムと類似する水酸化カリウム（ KOH ）の漏洩事故件数を表1に示す。

この内、数件は工場の敷地外や公道へ流出しており、一般市民への影響のほか、下水、土壌、河川及び海洋湖沼など環境への影響が懸念される。上記3物質は、法令上劇物に指定されており、曝露されれば健康被害が出る。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムは、飛沫に晒されることにより皮膚の壊死や失明する懸念がある。アンモニアは、発生したガスに晒されることにより、呼吸器や目の粘膜に被害が発生するほか、刺激臭が広範囲

に広がることが懸念される。

(2) 現状の問題点及び目的

化学物質の漏洩事故に対する消防活動の内、塩酸や硫酸などの酸性物質が漏洩した場合には、石灰水（水酸化カルシウム水溶液）を使用して中和する選択があるが、アルカリ性物質が漏洩した場合は、砂や吸着剤を使用した拡大防止以外にできることは、大量放水による希釈である。しかし、48wt%水酸化ナトリウムを最も安全なpH7.3まで希釈しようとした場合、1億倍まで希釈しなくてはならない。1L漏洩した場合、約100tの水が必要である。

大量放水による希釈をした場合の計算式を表2に示す。

これら活動をした場合、比較的高濃度で周辺に拡散することが懸念される。またこれらは、10tのタンクローリーや200Lのドラム缶に積載され大量に輸送されている。

一方、工場で漏洩した場合は、施設の周囲が側溝で囲まれており、中和処理後敷地外へ放流されている。工場で行われる中和は、希硫酸や希塩酸などの強酸が使用されている。希硫酸は、自動車のバッテリーなどにも使用され、取り扱いを注意しないと衣服に穴が開く危険な物質である。また、強酸を使用した中和はコントロールが難しく、使用しすぎると中性を通り過ぎ強い酸性を示してしまい事故現場での消防活動には不向きであると思われる。

本研究では、上記3物質が路上または工場敷地外へ流出した場合、中和処理をすることが安全で有効であるか検証することを目的としている。

2 検証及び考察

(1) 中和剤の選定

次に挙げる代表的な酸について最も有効的な中和剤を検討した。選定には次の項目に着目して行った。(項目順で優先度は高い) ①中和剤の安全性 ②中和生成物質の安全性 ③中和剤及び中和生成物質の環境負荷 ④中和効率(少量で中和できること) ⑤汎用性(流通量や価格等、手に入りやすさ)

ア 硫酸、塩酸

硫酸及び塩酸は、汎用性の高い代表的な酸であるが、前出にもある通り強酸で劇物である。濃度の高いものは、皮膚のやけどや有害なガスの発生などにより隊員を危険に晒す可能性がある。また、過剰に投入されることにより、余剰になった酸による下水施設の腐食など環境負荷が高いものとなる懸念がある。

イ 酢酸

酢酸は、食酢の成分であり比較的安全性が高く弱酸に該当する。価格及び流通など考慮しても手に入りやすい。しかし、懸念されることは刺激臭が発生することである。また、高濃度のものは引火性があり危険物に該当する。

ウ リン酸

リン酸は、錆び取剤の成分や食品添加物にも使用され、比較的安全性が高く弱酸に該当する。しかし、リン酸塩は環境負荷が大きく、海洋湖沼での赤潮の発生原因とされている。かつて洗剤に使用されていたが、これにより使用されなくなった。

エ クエン酸

クエン酸は、果実から生成される成分であり、食品や洗剤として市販され、安全性が高く弱酸に該当する。また、中和生成物についても、食品添加物や医薬品で使用されている成分であり安全性は高いと言える。環境負荷についても著しい環境汚染の原因ではないと思われる。そして、通常は粉末状で流通しているが、水に素早くよく溶け、しかも扱い易い。3価の酸であるため1価の酸と比較し使用量が3分の1に抑えられるメリットがある。薬局やホームセンターで購入できるほか、清涼飲料水製造工場で大量にストックされており、流通量も多い。

本研究では、上記物質を比較検討し、クエン酸が最も有効な中和剤であると判断し消防活動上必要な情報を得るため実験した。

(2) 計算による中和理論値の算出

実験を行う前に、中和点を計算により算出した。

クエン酸の溶解度は、データを公表しているメーカーにより、ばらつきはあるが溶解性は高く 30 wt %以上の濃度を作成することが可能である。30 wt %クエン酸水溶液と 48 wt %水酸化ナトリウム水溶液の化学式及び中和反応を図 1 に計算を表 3 に示す。28 wt %アンモニア水溶液の化学式及び中和反応を図 2 に計算式を表 4 に示す。

48 wt %水酸化ナトリウム水溶液 1 L に対し 30 wt %クエン酸水溶液を 3.4 L 使用し、28 wt %アンモニア水溶液 1 L に対し 30 wt %クエン酸水溶液 2 L を使用すれば中和できることが算出された。

(3) 実験方法

中和滴定を実施し、算出した理論的定量と比較をした。また中和の際、熱が発生するので温度測定をした。また、アンモニア水は実験設備不十分のため刺激臭等危険が伴うことが懸念されるので、実験は実施しなかった。

水酸化ナトリウム（固体）（試薬）を用い、48 wt %水酸化ナトリウム水溶液を調整した。クエン酸（固体）（洗浄用）を用い、30 wt %クエン酸水溶液を調整した。

ア 温度測定

- ・ 48 wt %水酸化ナトリウム水溶液と 30 wt %クエン酸水溶液の混合

48 wt %水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に 30 wt %クエン酸水溶液 100 mL を一気に入れマグネチックスターラーで攪拌し、発熱及び放熱の経過を観察した。

- ・ 48 wt %水酸化ナトリウム水溶液とクエン酸粉末の混合

水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に粉末のクエン酸を 1 分間置きに 1 g ずつ入れマグネチックスターラーで攪拌し、発熱を観察した。

イ 中和滴定

48 wt %水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に 30 wt %クエン酸水溶液を 10 mL ずつ滴下し、pHメーター（堀場製作所 F-52）で pH の変化を測定し、中和点を求めた。

(4) 実験結果

ア 温度測定

- ・ 48 w t %水酸化ナトリウム水溶液と30 w t %クエン酸水溶液の混合

48 w t %水酸化ナトリウム水溶液と30 w t %クエン酸水溶液の混合結果を図3に示す。混合した直後に76.8℃まで上昇し、約30分で44.0℃まで放熱した。

- ・ 48 w t %水酸化ナトリウム水溶液とクエン酸粉末の混合

48 w t %水酸化ナトリウム水溶液とクエン酸粉末の混合結果を図4に示す。投入する度、徐々に温度は上昇し、あまり放熱することなく30g投入したところで74.5℃まで上昇した。

イ 中和滴定

48 w t %水酸化ナトリウム水溶液と30 w t %クエン酸水溶液の滴定曲線を図5に示す。360 mLから370 mLを滴下した際に大きくpHは変化し、6.6を示した。

(5) 考察

温度測定実験（図3、4）では、水酸化ナトリウムが非常に高濃度であるため発熱量も大きく中和滴定に危険が伴うことが判明した。また、水酸化ナトリウム水溶液の粘度が高いため、放熱についても比較的長い時間が掛かった。

中和滴定では、48 w t %水酸化ナトリウム水溶液：30 w t %クエン酸水溶液の中和点が1：3.7あり、計算値の1：3.4に対し10%程度ずれが生じたが中和点を確認した。また、中和点通過後のpHについても、約5であることからクエン酸が過剰に投入されても比較的安全であることが判明した。

3 現場活動への提言

実験の結果から現場活動において、クエン酸粉末や高濃度のクエン酸水溶液を投入することは発熱の面から危険が伴うことが予想される。従ってクエン酸の濃度を希釈することや希釈や冷却及び粘度の低下を目的とした注水活動も必要となる。また本研究の提言は事故時の人命救助や火災対応とは異なり、危険排除や財産保護（環境保護）などを主目的としており、若干時間的

に余裕をもって活動するものであるため、流出した水酸化ナトリウムの濃度と数量が解れば必要なクエン酸粉末の数量を計算できる。(説明は表5に示す)計算で得られた粉末量を現場の状況に合わせ、任意の水量で溶解し全量を散布すれば中和は完了する。

このような事故は全国で年間20件前後であり、管轄する場所で発生する可能性は低いと考えられる。クエン酸を購入し備蓄することは財政面等で難しい。そこで、一つの提案であるが飲料工場や食品工場は各地に点在しており、事故発生時にクエン酸の提供を受けることができれば、長期的に備蓄する必要はなくなる。このような関係企業との関係作りを事前にしていくことも有効ではないかと考える。

4 まとめ

本研究で、アルカリ性物質が漏洩した場合に、クエン酸を中和剤として使用し危険排除することは、効率的で有効であることが判明した。反面発熱量が大きく活動上注意しなくてはならない部分はあるが、クエン酸の濃度や注水等に注意して活動すればその危険も低減できる。

また、クエン酸は過剰に投入された場合にもpHの酸度は低く危険性が低いので、消防隊の活動にも適した中和剤である。さらに近年の社会情勢を考慮するとクエン酸は天然植物の成分と同じであり、クエン酸ナトリウム等も食品添加物であるため大量放水で拡散した際の環境被害も抑えられる。

5 参考文献

日本ソーダ工業会HP・日本肥料アンモニア協会HP・国立医薬品食品衛生研究所HP

表1 アルカリ性物質の漏洩件数

	R 2	R 1	H 3 0	H 2 9	H 2 8
NaOH	19 (5)	14 (5)	14 (10)	13 (8)	15 (10)
KOH	0	0	2 (0)	1 (0)	1 (1)
NH3	9 (1)	10 (0)	6 (1)	7 (0)	4 (0)

() 内一般道又は敷地外への流出件数

表2 大量放水による希釈 (計算式)

48wt%NaOH (比重1.5) 48wt%NaOH 1L=1500g

$1500 \times (48/100) = 720$ 1L中のNaOHの量=720g NaOH 40g/mol

$720/40 = 18$ $\therefore 18 \text{ mol/L}$ pH=7とは $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$18 \times 10^{-8} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ pH=7.3

10^{-8} とは1億倍に希釈したことを意味する

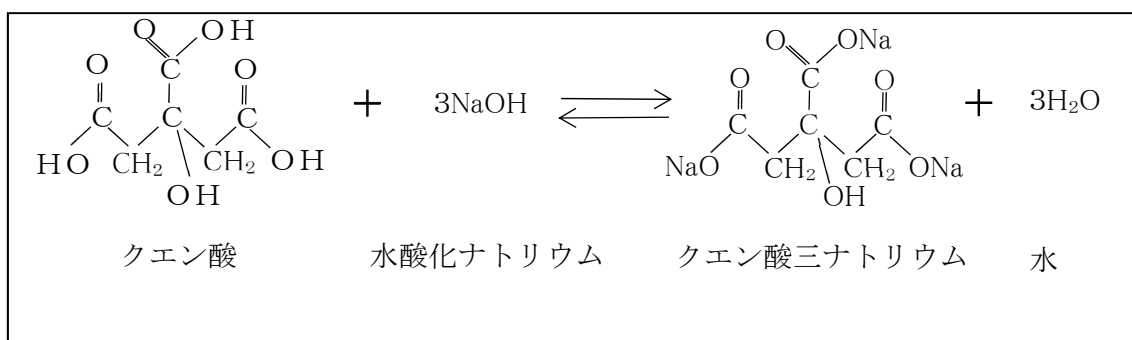


図1 クエン酸による水酸化ナトリウムの中和反応

表3 クエン酸水溶液による水酸化ナトリウムの中和反応計算

※クエン酸を略式R-(OH)₃で示す

クエン酸水溶液の濃度は30wt% (1.8mol/L) とする。

水酸化ナトリウム水溶液は48wt% (18mol/L) とする。

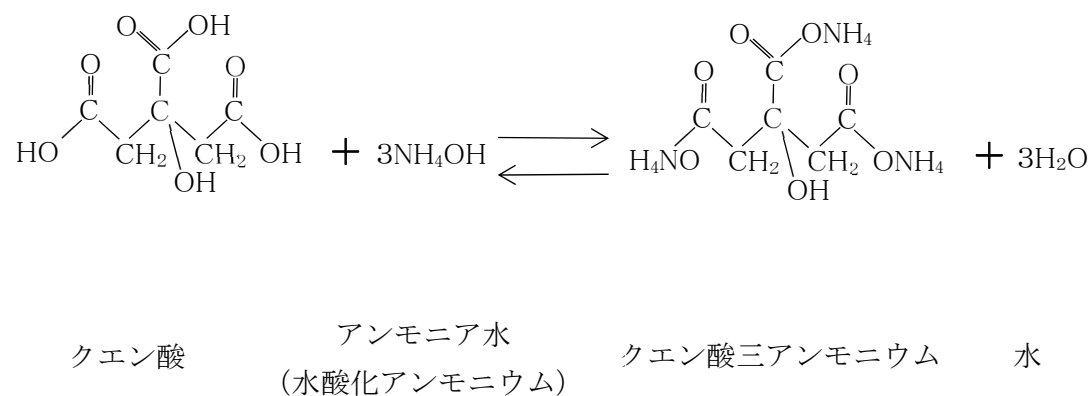
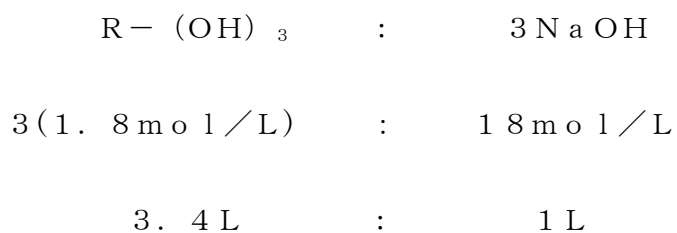


図2 クエン酸によるアンモニア水の中和反応

表4 クエン酸水溶液によるアンモニア水の中和反応計算

クエン酸水溶液の濃度は30wt% (1.8mol/L) とする。

アンモニア水は28wt% (11mol/L) とする。

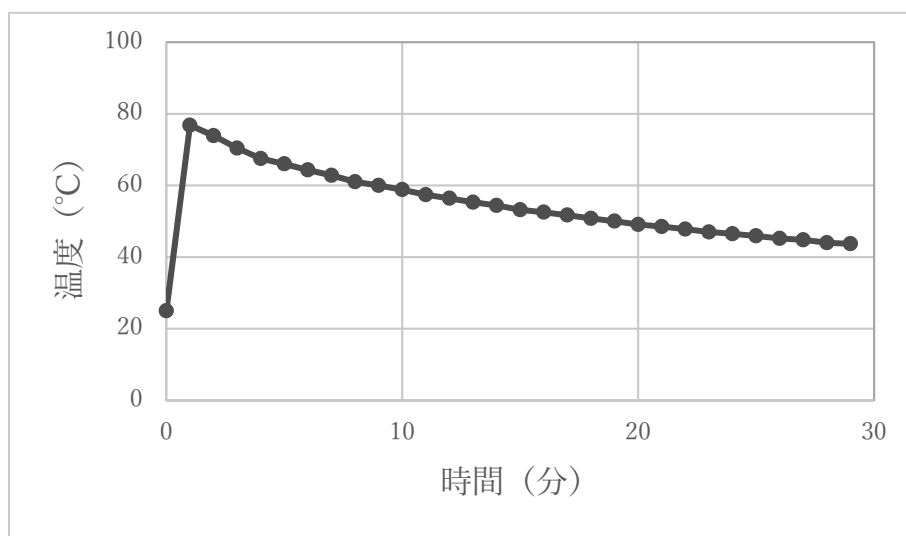
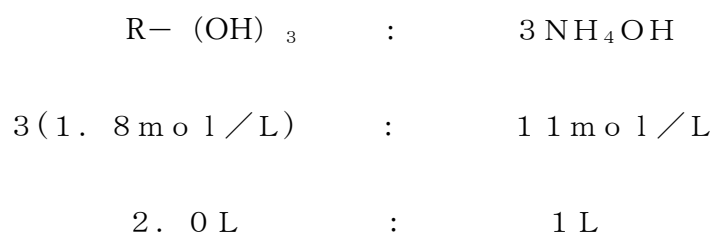


図3 48wt%水酸化ナトリウム水溶液及び30wt%クエン酸水溶液の発熱及び放熱の経過

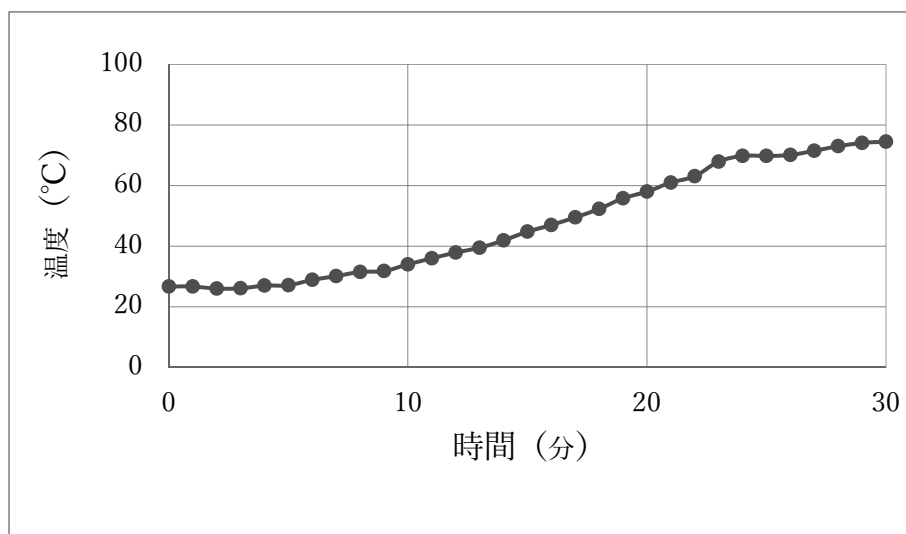


図4 48wt%水酸化ナトリウム水溶液及びクエン酸粉末の発熱の経過

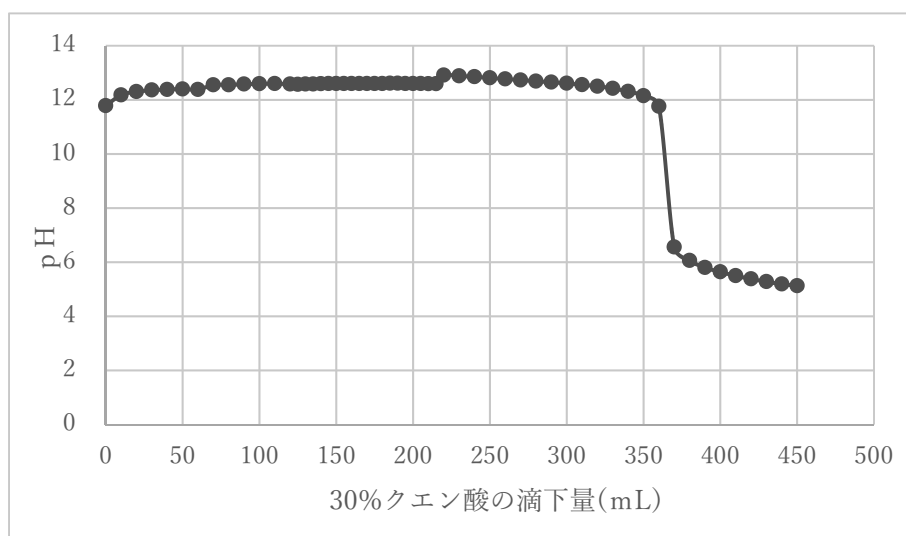


図5 48wt%水酸化ナトリウム水溶液と30wt%クエン酸水溶液の滴定曲線

表5 クエン酸必要量の計算

48wt%水酸化ナトリウム水溶液1L当たり30wt%クエン酸水溶液3.7Lである。
 3.7Lの30wt%は、1110gである。
 48wt%水酸化ナトリウム水溶液は1L当たりクエン酸が1110g反応すればよい。
 この際、溶解させる水の量は中和に影響がないので任意でよい。