

硫化水素除去装置を改良した塩素ガス除去用カートリッジの開発について

大阪市消防局（大阪） 中山 健
本池 圭蔵
副島 大輔

1 はじめに

当局の過去6年間（平成23年3月16日現在）における主な有毒ガス事案を分析すると、硫化水素事案のほかに塩素ガス事案が13件も発生し、死者1名負傷者8名の犠牲者が出ている。これらの事案概要は、一般住宅内での自損目的から工場等における作業工程、排水からの異臭などと多様である。

塩素ガスは、一般家庭用の酸性系洗剤と塩素系洗剤（消毒剤）が混ざるだけで、容易に発生することがあるため、今後も自損目的や誤混合が懸念される。また、硫化水素より10倍の危険性（硫化水素の安全限界は10ppmに対し塩素ガスは1ppmである。）があるため被害が拡大する恐れがある。

現在、当局保有の塩素ガスに対応する資器材は、塩素吸収剤散布器だけであるが、人命危険の高い塩素ガスに対して万全を期し、住民等の被害軽減及び二次災害防止を図ることを目的として、硫化水素除去装置で活用することができる「塩素ガス用カートリッジ」について検証した。

2 塩素ガスの発生と危険性（別添1参照）

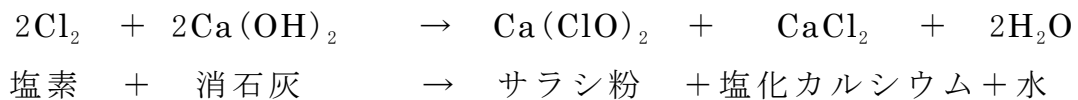
浴室の体積を想定し、市販されている酸性系洗剤800ml及び塩素系消毒剤800mlの混合により発生する塩素ガスは48.49gであるが、温度変化に伴い濃度は1980ppmから2120ppmまで変化する。塩素ガスは、1ppmが安全限界で濃度900ppmに至れば、ただちに死亡することから、その危険性は歴然としている。

また、塩素ガスは蒸気比重 2.49 と空気より非常に重く、空間内の下方に溜まるので実際には、空間内が均一な濃度とはならないとともに、屋外においても、滞留し危険であることを認識する必要がある。

3 カートリッジ作成に至った経緯

現在、当局が保有している塩素ガスに対応する資器材は、塩素吸収剤散布器であるが、その除去メカニズムは、塩素ガスに粉末の薬剤（主成分は消石灰＝水酸化カルシウム 96% 含有）を散布し、化学反応により吸収するもので、化学反応式は次のとおりである。

化学反応式



塩素吸収剤散布器の除去効果は、塩素 10g に対し薬剤 50g で 90% 以上の塩素ガスを除去できるが、次のような課題が考えられる。

- (1) 散布する薬剤（消石灰）は強アルカリ性であるため、目及び皮膚に長時間接触すると炎症を起こす場合があるため、隊員や住民の二次災害の危険性がある。（特に散布器から放射される薬剤が顔に当たる場合は、呼吸困難や失明の恐れがある。）
- (2) 除去したあとの散布薬剤の処理方法は、産業廃棄物として処理しなければならないが、その散布された薬剤の回収は困難である。また、消石灰の成分のまま残っている場合は、市民が負傷する危険性がある。
- (3) 保有本数に限りがあり、その構造から一度使用すると災害現場で薬剤の充填はできない。

以上のことから、薬剤を散布せずに、「消石灰を主成分としたもの

に塩素ガスを通し、濾過方式で効率よく除去はできないのか」という発想により、すでに開発されている硫化水素除去装置に着目した。

4 簡易キットによる検証について（別添2、別表1参照）

硫化水素除去装置は、送排風機と活性炭（市販の洗濯ネットに入れたもの）を組み合わせたものであるが、同じ原理で作成した簡易検証キットを作成し、発生させた塩素ガスを9種類の簡易カートリッジで濾過し、それぞれの除去効果（時間経過に伴う濃度変化）について検証した。

なお、9種類とは消石灰（グラウンド等で使用する白線用のもの）をはじめ、主成分に消石灰を約80%含むカーライム、化学反応式により吸収する可能性があるもの数種類及び硫化水素用活性炭並びに化学的な根拠はないが吸着する可能性のあるスポンジや茶葉を選定した。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) カーライムと活性炭が効率よく最短の約6分で安全限界（1 ppm）まで除去することができた。
- (2) チオ硫酸ナトリウム（通称＝カルキ抜き剤）も6分で安全限界（1 ppm）まで除去することができたが、別表1の検証結果により、カーライム及び活性炭に比べ除去効率が劣っている。
- (3) 消石灰は化学反応により除去できるものであるが、粒子が細すぎて飛散と目詰まりのため除去効果を確認できなかった。
（測定不可）
- (4) パーライトは除去効果なし。他のものは、除去効果が低い。

5 カーライムの有効性の検証について

- (1) カーライムは、主成分に消石灰を約80%含んでおり、塩素吸収剤散布器と同様の化学反応式が成り立つとともに、酸素呼吸器の濾過剤として生成されているため、形状は効率よく気体を通るような粒状で、今回の検証結果からも、その除

去効果は十分に証明される。

ただし、硫化水素除去用の活性炭も同程度の除去効果が得られたが、活性炭とカーライムの除去プロセスには、次のような違いがあることが環境科学研究所の協力により判明した。

ア 活性炭の除去プロセス

物理的吸着によるもの（活性炭に物理的に吸着しているだけで化学反応式は成立しない。また、熱などの条件により吸着していた剤を手放す（＝脱着）こともあり得る。）

イ カーライムの除去プロセス

化学的吸収によるもの（化学反応による吸収のため、条件による脱着はない。）

- (2) カーライムの形状は粒状で適度な大きさなので、活性炭同様に市販の洗濯ネットに入れてカートリッジ方式にしても、飛散や目詰まりをすることなく濾過することができる。
- (3) 薬剤を散布しないので、薬剤を回収する必要がない。
- (4) 除去プロセスから剤の脱着の危険性がなく、活性炭より安全性が高い。

6 塩素ガス用カートリッジの作成と活用について（別添3参照）

硫化水素除去用の活性炭同様に市販の洗濯ネットにカーライムを入れ、塩素ガス用カートリッジを作成した。カーライムが白色、従来の活性炭が黒色なので、災害現場において、今回開発した塩素ガス用カートリッジを白色、従来の硫化水素用カートリッジを黒色と識別しやすい。また、内容量は酸素呼吸器用で配布されているもの（酸化防止容器入り約9kg）を全て使用したところ適量に収まった。

また、カーライム9kgでの除去効果は、塩素ガスと消石灰の化学反応式の分子量比から換算すると、塩素ガスを6.9kg除去できることとなり、計算上では1000m³の室内に2335ppmの塩素ガスが充満している場合でも安全値になると想定される。

7 安全管理等について（別表 2 参照）

安全管理及び危険予知の目安として、「10 m³における酸性系洗剤と塩素系洗剤の混合比率から発生する塩素ガス濃度早見表」を作成した。

8 おわりに

各検証結果から、化学反応式により吸収する安全性及び除去効率などから、カーライムが塩素ガスに対し、最も適した除去剤として考えられる。

塩素ガスの発生と危険性

塩素ガスは、酸（酸性物質）と塩素系消毒剤の主成分（次亜塩素酸ナトリウム）が反応した場合に発生する。今回は、市販されている(A)酸性系洗剤（塩酸の9.5%溶液）と(B)塩素系消毒剤（次亜塩素酸ナトリウムの6%溶液）を混合した場合について検証を実施した。

1 発生する塩素の質量について（検証1）

(1) (A)及び(B)剤の質量

混合物で比重が特定できないため、内容量を実測することにより質量を算出した。

（液体の比重は水を1とし、800 Mℓの水は $800 \times 1 = 800 \text{ g}$ ）

800 Mℓ容器内の質量はそれぞれ次のとおり。

(A) 酸性系洗剤（塩酸の9.5%溶液）・・・・・・・・・・832g

(B) 塩素系消毒剤（次亜塩素酸ナトリウムの6%溶液）・・・848g

(2) (A)及び(B)に含まれる塩酸と次亜塩素酸ナトリウムの質量

酸性系洗剤は塩酸の9.5%溶液であるので、832gの中には79.04gの塩酸、塩素系消毒剤は次亜塩素酸ナトリウムの6%溶液であるので、848gの中には50.88gの次亜塩素酸ナトリウムが含まれる。

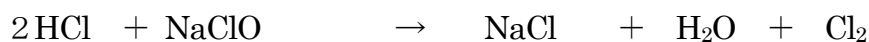
質量×濃度

(A)塩酸 $832\text{g} \times 0.095 = 79.04\text{g}$

(B)次亜塩素酸ナトリウム $848\text{g} \times 0.06 = 50.88\text{g}$

(3) 化学反応式（分子量比）からの塩素発生量について

ア 化学反応式



塩酸 + 次亜塩素酸ナトリウム → 塩化ナトリウム + 水 + 塩素

イ 分子量

73 : 74.5 → 58.5 : 18 : 71

（原子量が Na=23、Cl=35.5、O=16、H=1 であるため。）

ウ (A)剤と(B)剤の混合による塩素発生量

49.85 g : 50.88 g → 39.95 g : 12.29 g : 48.49 g

(4) 検証1の結論

化学反応式からわかる分子量比により、800 Mℓの酸性系洗剤のうちの49.85g(29.19gは反応せず)の塩酸と800 Mℓの塩素系消毒剤のうちの50.88gの次亜塩素酸ナトリウムとが反応した結果 48.49g の塩素が発生する。

(参考：酸性系洗剤 491 Mℓに対して塩素系消毒剤 800 Mℓと完全に反応する。)

2 塩素の体積と温度変化に伴う濃度について (検証2)

8 m³ の部屋 (浴室を想定) で塩素を発生させたときの温度変化に伴う塩素の体積と室内の塩素濃度について検証する。

(1) 塩素の体積の計算

気体の状態方程式 $PV=nRT$ より V(塩素の体積)を求める。

P (気圧)=1、 n (モル数)=48.49/71、 R (気体定数)=0.082

T (絶対温度)=273+気温

(2) 塩素の体積の計算<例 10℃の場合>

$48.49/71 \times 0.082 \times 283 \div 1013.25 = 15.84L$ 1L=0.001m³ より

塩素の体積 15.84L=0.01584 m³

室内の体積 2m×2m×2m =8m³

(3) 室内の塩素濃度

塩素の体積 (0.01584m³) /室内の体積 (8m³) ×100=0.198%

1%=10000ppm より 0.198%=1980ppm

室温	塩素の体積	室内の塩素濃度
10℃	15.84L	1980ppm
15℃	16.12L	2015ppm
20℃	16.40L	2050ppm
25℃	16.68L	2085ppm
30℃	16.96L	2120ppm

(計算上の数値なので実際には若干の誤差が生じる。)

(4) 検証2の結論

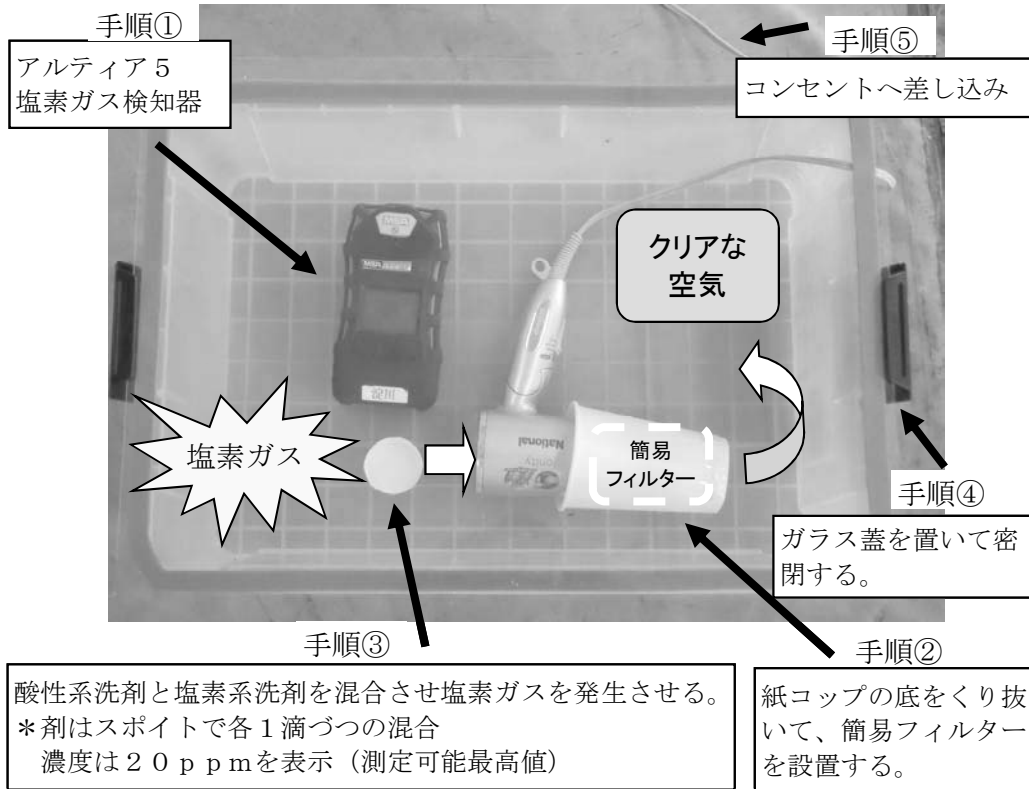
以上のことから酸性系洗剤 800 Mℓと塩素系消毒剤 800 Mℓを混ぜると通常の室温の範囲内(10℃~30℃)で8m³の部屋(浴室を想定)であれば1980ppmから2120ppmの塩素が発生する。

簡易キットによる検証

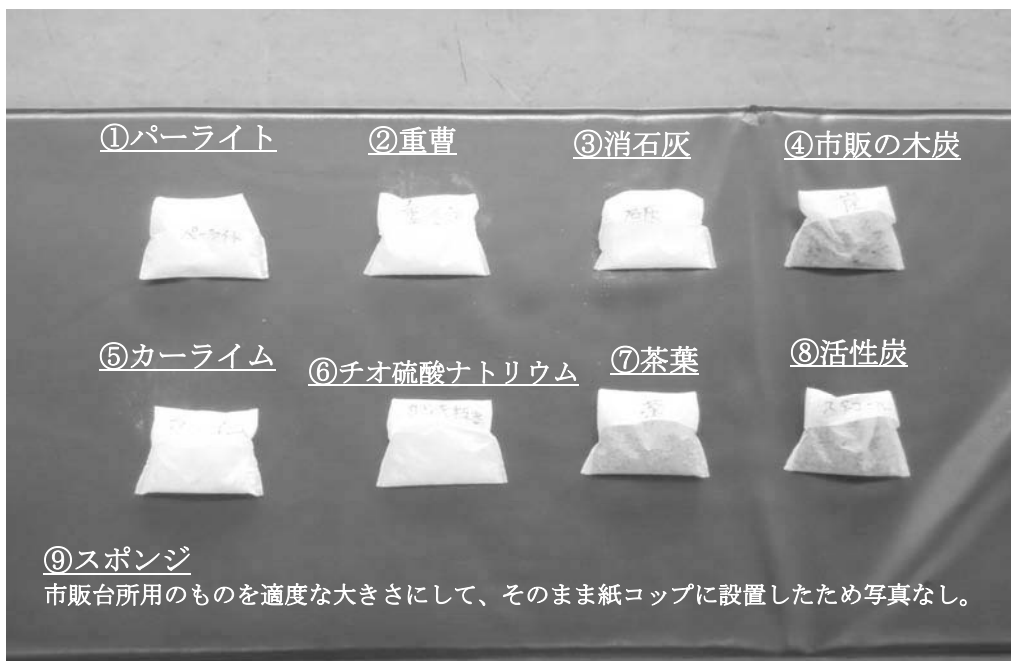
別添2

検証要領

①から⑤の手順で、容器内に塩素ガス20ppmを発生させ、ドライヤーのコンセントを差し込み、送風にすることにより、容器内の塩素ガスを紙コップ内の簡易フィルターで濾過する。



簡易フィルター (ティーパックにいれたもの)



塩素ガス用カートリッジ

硫化水素除去装置内の収容状況
(酸化防止容器入り)

カーライム 1箱 (9 kg)
を洗濯ネットに入れ作成



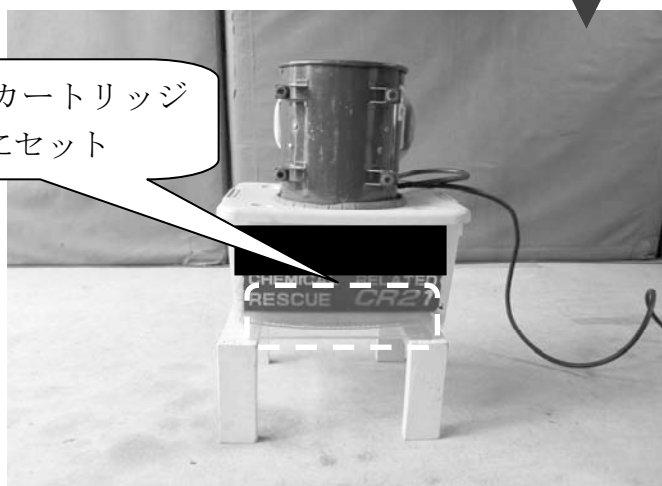
カーライム (酸化防止容器入り)



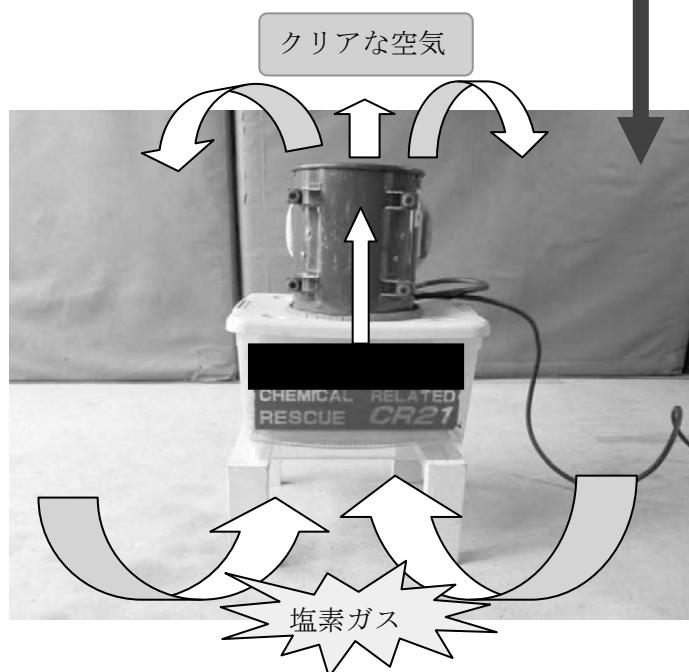
硫化水素除去用活性炭入りと同様の洗濯ネット

硫化水素用カートリッジ (黒)

塩素ガス用カートリッジ
をこの部分にセット



硫化水素除去装置を作動



検証結果表

簡易検証キットにより、酸性系洗剤と塩素系洗剤を混合させ塩素ガスを2分間発生させてから測定を開始。作成した9種類の簡易フィルターにより濾過し、各濃度を測定した。なお、5分経過しても塩素ガス濃度に変化のみられないものは、その時点で測定終了とし、その他については最大で10分間の測定とした。

時間経過 (分) 濃度 (ppm)	0:00	1:00	2:00	3:00	4:00	5:00	6:00	7:00	8:00	9:00	10:00	物理的吸着 or 化学的吸着	備考
カーライム	20	10	4.3	2.8	1.8	1.2	0.9	0.8	0.6	0.5	0.5	化学的吸着 $2\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$	6分で安全限界
活性炭	20	10	4.4	2.5	1.7	1.2	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	物理的吸着	6分で安全限界
チオ硫酸 ナトリウム (カルキ抜き剤)	20	19.3	10	5.1	2.6	1.4	0.8	0.6	0.4	0.3	0.3	化学的吸着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl}$	6分で安全限界
茶葉	20	20	16.2	10	6.9	4.6	3	2	1.3	0.9	0.6	物理的吸着	9分で安全限界
重曹	20	20	20	20	20	17.7	14.5	11.8	10	7.7	6.4	化学的吸着 $2\text{NaHCO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	安全限界に至らず
消石灰	20	20	20	20	20	20						粒子が細かすぎて目詰まりのため濾過ができない。	測定不可
パーライト	20	20	20	20	20	20						濃度変化なし	除去効果なし
木炭	20	20	20	20	15.7	12.1	10	7	5.3	4	3.1	物理的吸着	安全限界に至らず
スポンジ (市販の台所用)	20	20	20	19.5	16.2	13	10	7.9	5.9	4.3	3.1	物理的吸着	安全限界に至らず

塩素ガス濃度早見表

別表 2

【条件】

体積：10 m³（浴室を想定） 気温：20℃

濃度：酸性系洗剤(塩酸の9.5%溶液)

塩素系消毒剤(次亜塩素酸ナトリウムの6%溶液)

酸性系洗剤 (ml)	800							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	1,636	1,431	1,227	1,022	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	700							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	1,636	1,431	1,227	1,022	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	600							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	1,636	1,431	1,227	1,022	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	500							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	1,588	1,461	1,227	1,022	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	400							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	1,297	1,297	1,227	1,022	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	300							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	973	973	973	973	818	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	200							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	635	635	635	635	635	613	409	204

酸性系洗剤 (ml)	100							
塩素系消毒剤(ml)	800	700	600	500	400	300	200	100
塩素ガス濃度 (ppm)	324	324	324	324	324	324	324	204

* 塩素ガス濃度は体積に反比例する。

(例：体積が10m³から5m³になると塩素濃度は2倍になる。)

厚生労働省通知の参考資料より準用

0.35 ppm	刺激臭により存在を感じる
1 ppm	長時間耐えうる限界 (安全限界)
3.5 ppm	強い刺激を感じ、30分～60分は耐えられるが、目・鼻・のどに刺激
14～28 ppm	のどに即座に刺激があり、30分～60分で生命危険
35～50 ppm	30分～60分で死亡
900 ppm	ただちに死亡

一般財団法人 全国消防協会

郵便番号 102-8119

東京都千代田区麴町一丁目6番2号

アーバンネット麴町ビル5階

電話 (03) 3234-1321(代)

FAX (03) 3234-1847

※禁無断転載