

品名・性状不明の毒劇物等に対する吸液体に関する研究

Study of Hazardous Liquid Absorbent Bag

鶴見文雄*

概 要

性状不明の有害液体漏えい事故等が発生した場合、現在それらに有効に対処できる初期対応資器材がないのが現状である。このような状況の中、漏えい現場等において消防隊員がより安全にかつ迅速効率的に使用できるマット状の吸液体について研究開発を行っている。本実験は、12種の液体吸着剤を使用して吸液体の試験片を作成し、これを用いて塩酸、硝酸、アンモニア水、メタノール、トルエンに対する吸液特性を把握する基礎的実験を行ったものである。

その結果、パーライト3号が本実験で使用した有害液体物質に対し、優れた吸収特性を示した。

When there are spills of hazardous liquids of an unknown nature, we do not have equipment or tools to deal with the spills effectively immediately in an early stage. Considering this, we are developing liquid absorbent bags, which firefighters can use quickly, efficiently and safely on scene. In this experiment we made small-size flat bags, and filled them with various absorbents, and conducted basic tests to evaluate the absorbent characteristics. The results are described in this report.

1 はじめに

品名・性状不明な毒劇物等の有害液体が漏えい流出等した場合、拡散希釈されても毒性が残るため、広範囲において暴露被害を発生する危険性があり、また単なる吸着による回収では即効的な有害蒸気の発生抑止は望めず、その対応は非常に困難を極めている。このことから性状不明な段階での有害液体漏えいに対し、消防活動を効果的に行うためには、強い反応性や物理的变化を伴わない新たな防除資器材の開発が求められている。本研究は、主に有害な蒸気を発生させる液体を有効に吸収する吸収剤の特定と、吸収した液体の蒸発を抑止することが可能な吸液処理材の開発を目指すものである。

本報においては、吸液体の吸着剤の違いによる液体吸収性等について実験を行った結果について報告する。

なお、実験で使用した吸着剤の選定にあたっては厚生省薬務局によって示された「毒物及び劇物の運搬事故時における応急措置基準」(以下「応急措置基準」という)に記載されている吸着剤等を参考にした。

2 実験目的

吸液体試験片による塩酸、硝酸、アンモニア水、メタノール及びトルエンの吸液特性を調査し、これらの液体

化学物質を有効に吸収する液体吸収剤の素材と形状について知見を得ることを目的とする。

3 実験内容

(1) 供試体

大きさ10cm四方のポリプロピレン製フィルム付き不織布の袋(以下「吸液袋」と記載する)に表1に示すパーミキュライト、パーライト等の液体吸収剤を約50ml(ゲル化する場合はゲル化を生じた吸収剤の容積概ね50ml程度となる量のゲル化剤)詰め、同表に示す12種類の供試体を作成した。写真3～4に作成した12種類の供試体を示す。写真5に、各供試体中の吸収剤を示す。吸液袋の不織布は油吸収マット用不織布に親水処理(界面活性剤処理)を施したものであり、フィルムは油吸収マットと同じ厚さ40 μ mのものを使用した(写真2参照)。吸液袋の重量は0.8gである。

(2) 実験装置

図1に示す装置をスクラパー付きドラフト前に設定した。デシケーターは中の仕切り板を除いたガラス製上口デシケーター(口径170mm、内高170mm)を使用した。供試体の重量測定をするため、協和電業製のロードセル(荷重変換器)LVS-1200GAを使用し、協和電業製のデータロガーUCAM-10Bを介してパソコンにデータを取り込んだ。供試体を吊るす棒はガラス製で、着脱可能な構造でロードセルに吊り下げられており、

* 第二研究室

デシケーターの上口の穴を通して。ガラス棒の先端は鉤状で、供試体の一角に穴を開けて吊るしている（写真1参照）。



写真1 実験装置

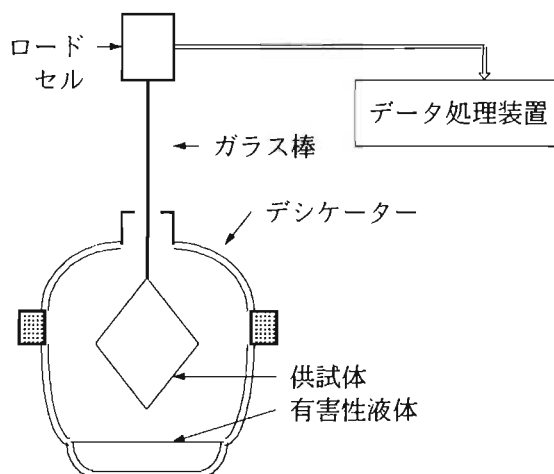


図1 実験装置

(3) 実験方法

ア 応急措置基準に記載されている液体吸収剤を参考にして選定した12種類の液体吸収剤を表1に示す。この12種類の吸収剤を電子重量計を使用して分取し、それぞれ吸液袋に詰め、詰め口をシールして供試体を作成する。

イ 図1の装置においてデシケーター中に約400mlの有害液体を入れ、供試体を不織布側を下にして有害液体中に5分間浸漬し有害液体を吸収する。デシケーターは供試体投入時以外は蒸発防止あるいはペーパー拡散防止のため上蓋を閉じておく。またデシケ

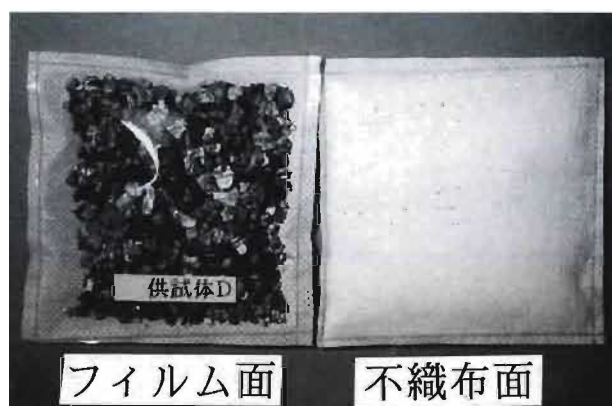


写真2 供試体

表1 供試体一覧

供試体記号	吸収剤名称	材質	吸収剤重量(g)	吸液袋重量(g)
A	パーライト3号	膨張真珠岩 / 粉状	3.00	0.80
B	パーライト4号	膨張真珠岩 / 粉粒状	12.00	0.80
C	パーミキュライト	膨張ひる石 / 粉状	8.00	0.80
D	パーミキュライト	膨張ひる石 / 粒状	8.00	0.80
E	活性炭	活性炭 / 粉状	13.00	0.80
F	活性炭	活性炭 / 粒状	22.00	0.80
G	ホワイトカーボン	二酸化ケイ素等 / 粉状	12.00	0.80
H	活性白土	二酸化ケイ素等 / 粒状	36.00	0.80
I	木粉	針葉樹木粉 / 粒状	8.00	0.80
J	スミカゲル	高吸水性樹脂 / 粉状	*24.00(0.60)	0.80
K	ユニセーフ	高吸水性樹脂等 / 粉状	*22.00(3.00)	0.80
L	カタピー	紙粒、高吸水性樹脂 / 粒状	17.00	0.80

*アンモニア水吸収時()内の数値を使用

ーターの上口の穴より漏れ出る有害蒸気は、スクラパー付きドラフトにより除害する。実験で使用する有害液体物質は次のとおり。

- ・メタノール 濃度 99.8 %
- ・トルエン 濃度 99 %
- ・塩酸 濃度 36 %
- ・硝酸 濃度 60 %
- ・アンモニア水 濃度 29 %

ウ 写真1に示すとおり、浸漬後の供試体をガラス棒でデシケーター中に5分間吊るし、過剰に吸収した液体を滴下する。その時、供試体に吸収保持された液体の重量をロードセルとデータ処理装置により計測する。

エ 上記ウの計測を基に、供試体に吸収保持した液体重量を液体吸収前の当該供試体自重で除して吸収倍率を求め、各供試体の吸液剤の材質、形状の違いによる液体吸収性能を比較する。

4 実験結果

表2 供試体と吸液保持量

単位 (g)

供試体	塩酸保持量	硝酸保持量	アンモニア水保持量	メタノール保持量	トルエン保持量
A	46.5	49.2	40.0	28.3	32.3
B	32.9	38.0	32.0	22.3	25.4
C	38.0	36.2	28.8	18.9	20.5
D	21.9	20.4	15.7	8.9	9.3
E	43.3	45.6	35.6	29.0	33.2
F	23.9	26.9	20.0	16.7	18.5
G	56.7	61.9	43.2	36.2	38.1
H	38.3	34.2	27.6	16.2	17.6
I	48.2	33.1	39.2	18.1	18.4
J	79.8	147.9	55.2	26.5	31.6
K	46.2	71.2	55.5	21.1	24.5
L	39.8	55.2	49.6	11.0	12.1

表3 吸収倍率測定結果

供試体	塩酸	硝酸	アンモニア水	メタノール	トルエン
A	12.2	12.9	10.5	7.4	8.5
B	2.6	3.0	2.5	1.7	2.0
C	4.3	4.1	3.3	2.1	2.3
D	2.5	2.3	1.8	1.0	1.1
E	3.1	3.3	2.6	2.1	2.4
F	1.0	1.2	0.9	0.7	0.8
G	4.4	4.8	3.4	2.8	3.0
H	1.0	0.9	0.8	0.4	0.5
I	5.5	3.8	4.5	2.1	2.1
J	3.2	6.0	39.4	1.1	1.3
K	2.0	3.1	14.6	0.9	1.1
L	2.2	3.1	2.8	0.6	0.7

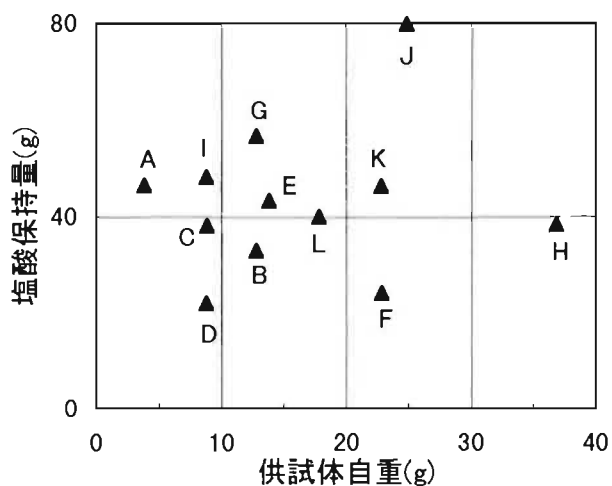


図2 供試体自重と塩酸保持量

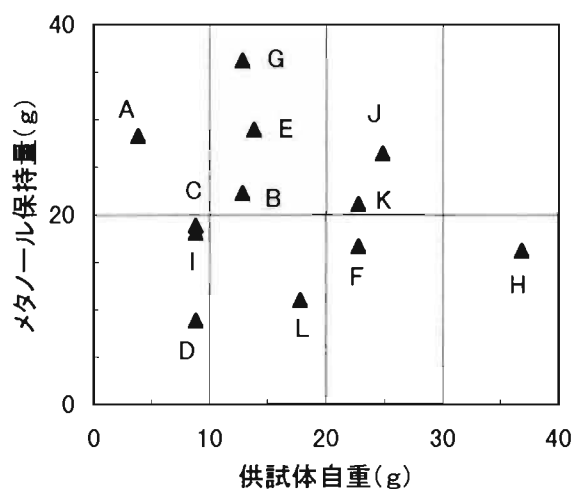


図5 供試体自重とメタノール保持量

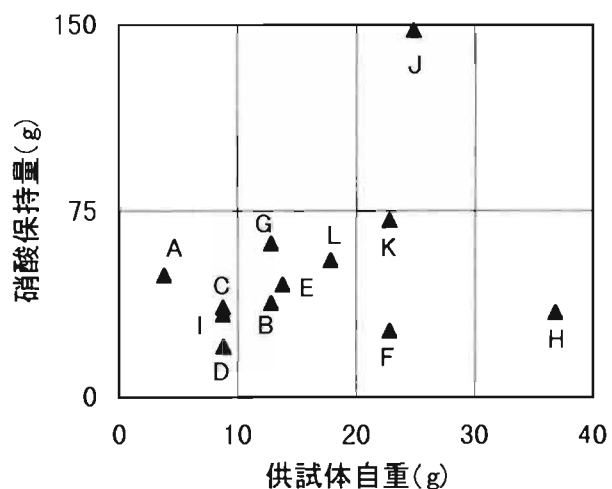


図3 供試体自重と硝酸保持量

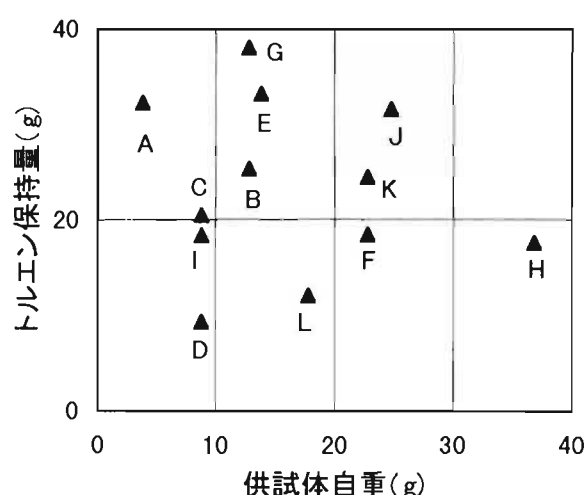


図6 供試体自重とトルエン保持量

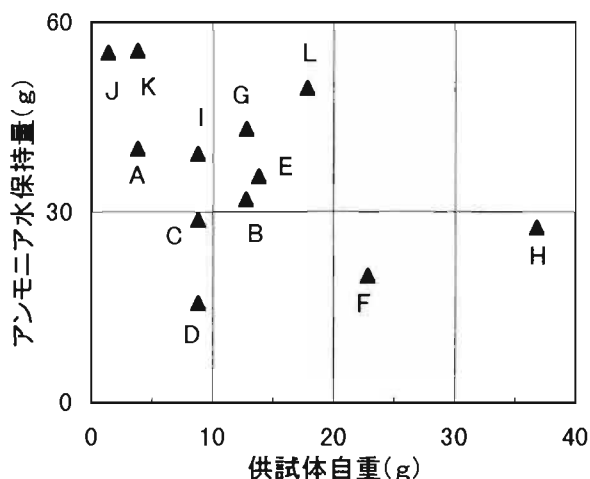


図4 供試体自重とアンモニア水保持量

5 考察

(1) 吸液保持実験

ア 塩酸の吸液保持

図2より、供試体J及びKの吸収剤である高吸水性樹脂は36%塩酸に対して若干の膨潤を示す(写真6参照)。供試体Jは全供試体中最も多く塩酸を吸収するが比重が重く、吸液体としての操作性に難がある。また供試体CとD、EとFのように材質が同じ場合は、粒状よりも粉状のほうが塩酸の保持力が高いという傾向が認められる。供試体Aは全供試体中、最も軽量であり、優れた塩酸保持能力を示した。供試体Iの吸収剤はメタノールに対しては良好な結果が得られなかったが、塩酸、アンモニアに対しては軽量・高吸収の特性を示した。また、全ての供試体は測定時間中に塩酸に侵されることはなかつ

た。

イ 硝酸の吸液保持

図3より、供試体Jが最も多くの硝酸を吸収していることがわかる。また、供試体K及びLの高吸水性樹脂類の吸収剤を使用したものが良く硝酸を吸収保持している。その他の供試体については塩酸と同程度の吸収保持量である。

硝酸の吸収について、特に注意しなければならない点がある。それは硝酸と接触すると有害な窒素酸化物(NO_2)のガスを発生する吸収剤があるということである。一般に硝酸は有機物と接触すると窒素酸化物のガスを発生するといわれている。本吸収実験においても、供試体E、F、H、Iにおいて窒素酸化物の赤褐色のガス発生が確認された。そこで、窒素酸化物の発生要因を明らかにするため、ポリプロピレン製の吸液袋と12種類の吸収剤をそれぞれ別のフラスコにとり、これに硝酸を加えて赤褐色の窒素酸化物のガスが発生するかどうかを確認した。その結果を写真8から11に示す。この写真においてAからLまで記号は、それぞれの供試体に対応した吸収剤を示す記号である。写真8を見ると、ポリプロピレン製の吸液袋と吸収剤A(パーライト3号)からは、 NO_2 が発生していないが、吸収剤I(木粉)からは赤褐色の NO_2 が発していることがわかる。写真9の吸収剤AからDつまりパーライト、パーミキュライトであるが、これは硝酸を吸収しても NO_2 を発生しないことがわかる。写真10を見ると吸収剤Gのホワイトカーボンは、硝酸を吸収しても NO_2 を発生しないが、吸収剤E、Fの活性炭は硝酸を加えた瞬間から高濃度の NO_2 が発生した。また、吸収剤Hの活性白土は濃度は薄い NO_2 が発生した。写真11を見ると、吸収剤Iの木粉は NO_2 が発生しているが、吸収剤JからKの高吸水性樹脂類からは NO_2 が発生していないことがわかる。このことから、品名・性状不明の液体に対する吸収剤のあり方が1つ明らかになった。つまり、有害液体用吸収剤は吸収した液体と作用して新たな有害物質を発生させてはならないという条件である。この条件を満足する素材は化学的活性が少ないものであり必ずしも無機物、あるいは有機物に限定されるものではない。

ウ アンモニア水の吸液保持

供試体J、Kの吸収剤は高吸水性樹脂である。アンモニア水を吸収すると激しい膨潤を生じ、多量のアンモニア水を吸収した。供試体J、Kは軽量かつアンモニア水の吸収保持力が抜群に優れている。これは図4に如実に現れている。また、紙粒に高吸水性樹脂を含むカタピーも、紙粒周囲のアンモニアを

ゲル化したため、高いアンモニア水保持量を示した。ゲル化タイプ供試体J、K、Lはアンモニア水のように高吸水性樹脂にゲル化を生ずる場合のみ吸収剤として有効に作用するため、汎用的な使い方は困難である。ゲル化タイプ供試体J、K、Lを除くと供試体中最も高いアンモニア水保持量を示したのは供試体Gであるが、定量的な比較基準を与えないと各供試体間の比較が難しい。

エ メタノールの吸液保持

図2～5より、メタノールの吸収保持量は各供試体ともアンモニア水や塩酸の吸収に比べると低い水準となっている。これはメタノールの粘性が低いいため、吸収剤から分離落下しやすいことが原因であると思われる。供試体J、K、Lの高吸水性樹脂類はメタノールに対して膨潤を示さず、メタノール吸収剤としての適性は認められない(写真7参照)。また供試体CとD、EとFのように材質が同じ場合は、粒状よりも粉状のほうがメタノールの保持力が高いという傾向が認められる。全供試体中、最も多量のメタノールを吸収保持したのは供試体Gの36.2gである。供試体Gに使用されている吸収剤のホワイトカーボンは、安定な白色微粉末で主成分は二酸化ケイ素(SiO_2)である。供試体Aは全供試体中、最も軽量であるにもかかわらず優れたメタノール保持能力を示した。

オ トルエンの吸液保持

トルエンの吸液保持については、各供試体ともメタノールと同様の値か若しくは若干トルエンの方が良い値を示した。各供試体ともトルエンに対して溶解は認められなかった。

(2) 吸収倍率測定結果

ア 吸収倍率

吸収倍率は、自重の何倍の重量の液体を吸収保持するかということであり、言い換えれば単位重量当たりの液体吸収保持重量を意味する。したがって、吸収性能の比較が容易である吸収倍率を用いることとした。なお、粉粒体の場合、その高さは詰め方によって変化するので、吸収剤1ℓで何ℓの液体を吸収すると言うような言い方は曖昧であり、吸収性能の指標に用いることは適当ではない。

供試体A～Jの各薬剤に対する吸収倍率による吸収性能比較は図7のとおりである。

イ 塩酸に対する吸収倍率

図7より、塩酸に対する吸収倍率が最も高かったのは供試体Aで、吸収倍率は12.2倍である。吸収倍率2位である供試体Iの吸収倍率が5.5倍であるから、供試体Aは他の供試体に、吸収倍率で2倍以上

供試体と使用吸収剤

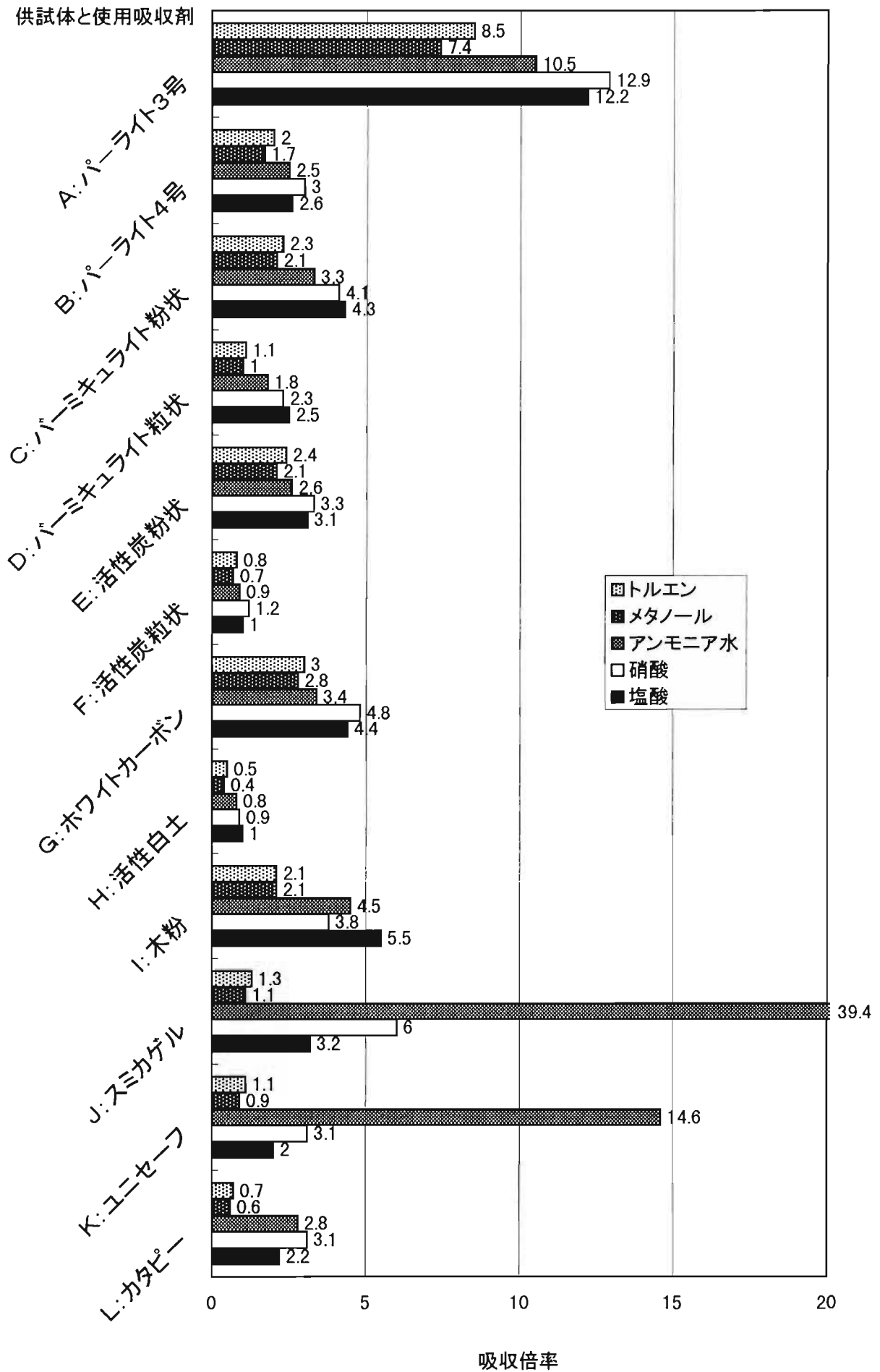


図7 吸収性能比較

の差をつけている。したがって、パーライト 3号は、今回の実験において最も推奨される塩酸用吸収剤であるといえる。

このことから供試体 A に使用されている吸収剤パーライト 3号は、塩酸用吸収剤としても、今回試験した吸収剤の中で最も適しているといえる。

ウ 硝酸に対する吸収倍率

供試体 J は硝酸の吸収量から見ると抜群の吸収性があると思われたが、吸収倍率で見ると 6 倍であり、飛び抜けた数字とは言い難い。供試体 A は硝酸の吸収倍率が 12.9 という高い値を示し、しかも窒素酸化物の発生も認められないことから吸収剤パーライト 3号は、硝酸用吸収剤として優れている。

エ アンモニア水に対する吸収倍率

図 5 より、アンモニア水に対する吸収倍率が最も高かったのは供試体 J で、吸収倍率は 39.4 倍である。ゲル化によらない吸収剤の 1 位は供試体 A でありその吸収倍率は 10.5 倍である。このことから、アンモニア水専用の吸液体を作る場合は、吸収剤としてスミカゲル等の高吸水性樹脂を選択するのが今回の実験においては推奨される。

しかし、メタノールや塩酸にも使用できる吸液体を作るならば高吸水性樹脂の選択は除外して考えなければならない。前述のとおりゲル化によらない吸収剤の吸収倍率 1 位は供試体 A であり、汎用的吸液体を作るならば吸収剤としてパーライト 3号を選択することが推奨される。

オ メタノールに対する吸収倍率

図 7 より、メタノールに対する吸収倍率が最も高かったのは供試体 A で吸収倍率は 7.4 倍である。吸収倍率 2 位である供試体 G の吸収倍率が 2.8 倍であるから、供試体 A は他の供試体に吸収倍率で 2 倍以上の差をつけている。このことから供試体 A に使用されている吸収剤パーライト 3号は、メタノール用吸収剤として、今回試験した吸収剤の中で最も適しているといえる。

カ トルエンに対する吸収倍率

各供試体ともメタノールと同様の吸収倍率を示した。

(3) 粉状と粒状の問題

吸収剤は粉状と粒状、どちらが液体の吸収保持に優れているのかを明らかにするためパーミキュライト及び活性炭については粉状と粒状という素材が同じで粒度の異なる吸収剤を用い、吸液体試験片という形で吸収倍率を比較すると、いずれの場合も素材が同じならば粉状の方が粒状よりも単位重量当たりの液体吸収保持量が多い。パーライトの場合、パーライト 3号は粉

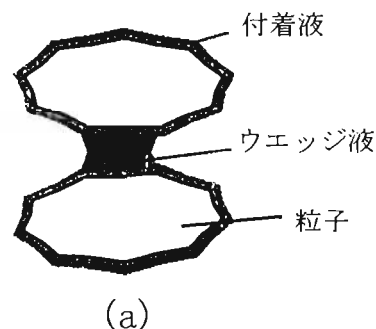
状であり、パーライト 4号は粉と粒が混ざったものであるが、パーライト 3号のほうが吸収倍率が高い。

この理由について、粒子のぬれ機構から次のようなことが考えられる。粒子層のぬれについては図 8 (a) のように粒子の外面、溝等に付着する付着液と、粒子どうしの接点ないし近傍に鼓状に形成されるウエッジ液、そして図 8 (b) のように毛細管現象により複数の粒子間全体を埋めるように保持される毛管上昇液の 3 液より成り立っている。

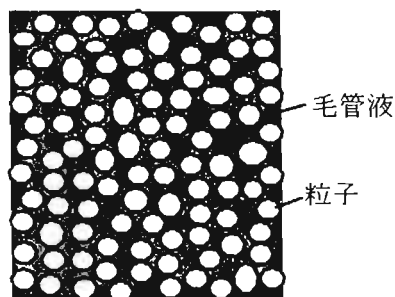
粒径が大きいほど、一般的に毛管上昇液は生じ難くなること、また、粒径が大きいほど単位重量当たりの粒子表面積及び粒子個数が少なくなり、一般的に付着液やウエッジ液が減少すること、以上の理由から通常は粒状よりも粉状の形が液体吸収保持力に優っている。しかし、粒子が限度を超えて微粒子化した場合は、不織布に対する目詰まりや、液体の吸収速度等の問題があり、粒径については限度を考慮する必要がある。

(4) パーライトの構造

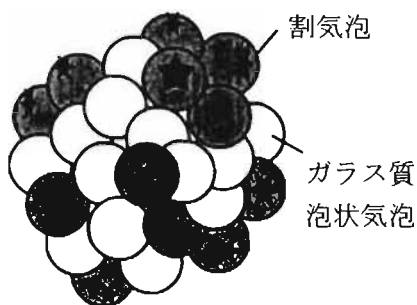
パーライト粒子の構造は図 8 (c) のように中空の



(a)



(b)



(c)

図 8 粒子層のぬれ

6 まとめ

ガラス質気泡が寄り集まってできている。粒子の外面の気泡は割気泡が少なからず生じているので、粒状よりも粉状のほうが割気泡を多く持ち、割気泡の増加は液体吸収保持力に有利な作用をする。またパーライト粒子の内部のガラス質気泡は閉鎖空間であるので、この独立気泡の多い、粒径が大きいパーライト粒子ほど液体吸収保持力に劣ると考えられる。これがパーライト3号とパーライト4号の液体吸収保持力の差であると推察される。

(5) 高吸水性樹脂について

高吸水性樹脂を使用した供試体の吸収実験の結果では、アンモニア水の吸収には抜群の効果を示したが、塩酸や硝酸ではアンモニア水ほどの吸収効果はなく、メタノールやトルエンに対しては吸収効果が低かった。

高吸水性樹脂は一般的に自重の数十倍から千倍位の水を吸収することが可能な高分子であり、アクリル酸の重合体が基本となる。ここで実験に使用した高吸水性樹脂のうち組成が明らかなのはスミカゲルだけである。本実験で使用したスミカゲルはグレードN-100を使用しており化学組成はアクリル酸ソーダ重合体である。これは一般用途として、紙おむつや汚泥固化等に使用されているものである。これは本来水溶性である電解質ポリマーの鎖同士をゆるく橋かけしてしているので橋かけされた電解質ポリマーの鎖の網に水が捕らえられるのである。アクリル酸重合体はこのように親水性の分子の網によって水を囲い込む構造をもつため、水に対する吸収性に優れる反面、水と異なった性質をもつ液体に対してポリマーとの親和性の問題や、液体分子のサイズが大きい場合のポリマー分子網への液体分子の進入の困難性等が生ずるため、今回の実験においてはアンモニア水以外の液体に対してはあまり吸収効果が上がらないものと考察される。

- (1) 今回の試験に使用した吸収剤で、塩酸、硝酸、アンモニア水、メタノール、トルエンの全ての液体に対して優れた吸収性を示した吸収剤はパーライト3号である。
- (2) 高吸水性樹脂のゲル化剤はアンモニア水に対して特異的に優れた吸収性を示すが、塩酸、メタノール及びトルエンに対する効果は低い。
- (3) 一般的に同材質であれば吸収剤の形状は粉状の方が、粒状よりも高い吸収性を示す。
- (4) 硝酸と活性炭の組み合わせのように、液体を吸収させることにより有害なガスを発生させる吸収剤は有害液体用の吸収剤として適していない。
- (5) 今後は、本件研究で用いた以外の毒劇物（社会に流通している物質）について、本実験結果の適用性についての検証を加える必要がある。
- (6) これら毒劇物等の物質の吸収剤としてパーライト3号以上の性能を有する（反応性、物理変化の少ない）物質の検討を行う必要がある。
- (7) 吸収後の吸液体からの有毒ガス発生及びペーパーの拡散防止を図る技術の開発を行う必要がある。

7 参考文献

- 1 毒劇物基準関係通知集、薬務公報社、p14~24 (1996)
- 2 川北公夫、小石真純、種谷真一、粉体工学 p184 (1974)



写真3 供試体A～F



写真4 供試体G～L

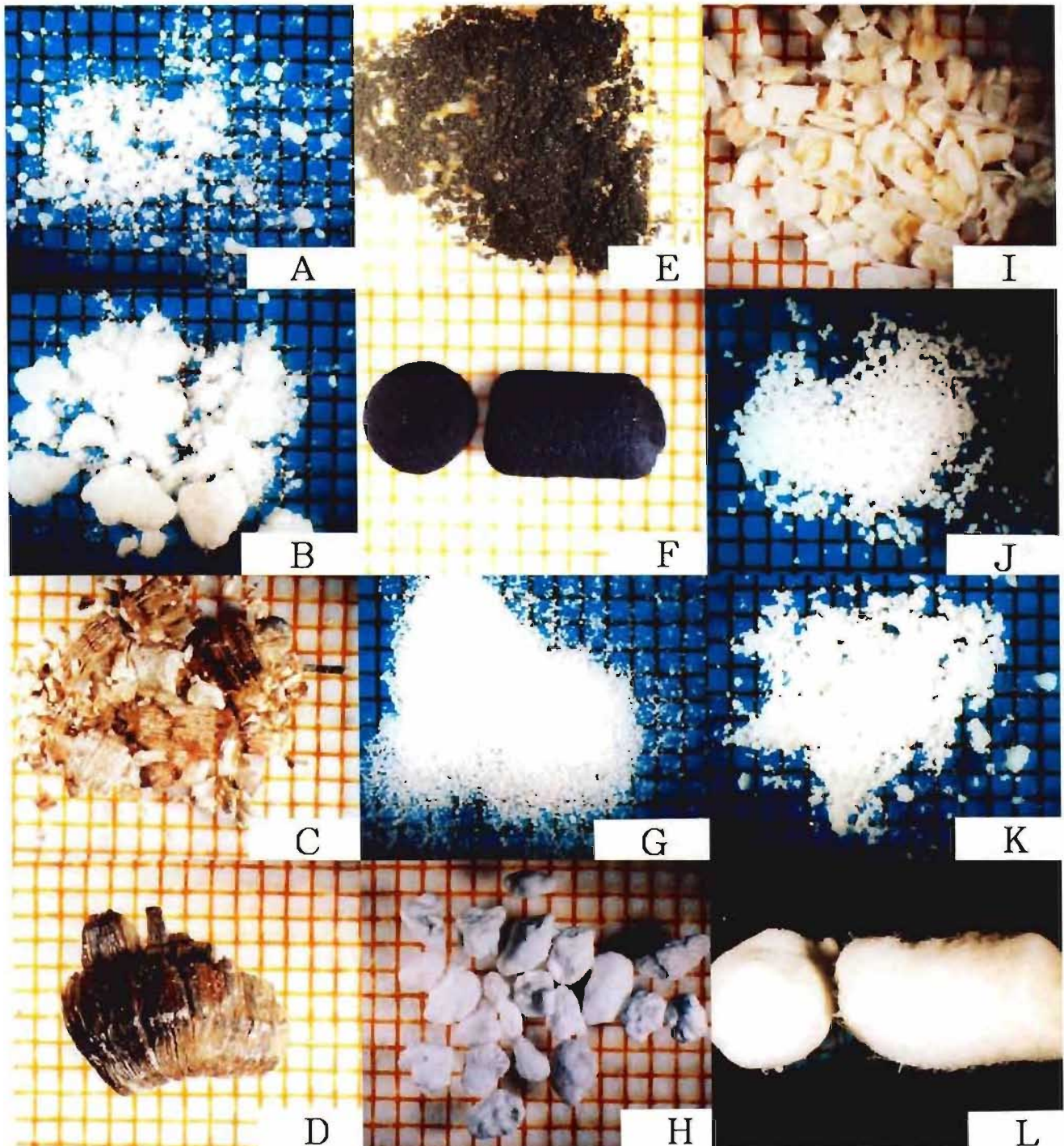


写真5 各供試体に詰めた吸収剤の顕微鏡写真（背景は1mm方眼）



写真6 塩酸吸収前後の供試体J
ゲル化剤（スミカゲル）は塩酸を吸収すると若干膨潤する。



写真7 スミカゲルのゲル化の状況
スミカゲルはアンモニア水を迅速にゲル化するが、メタノールに対するゲル化は認められない。

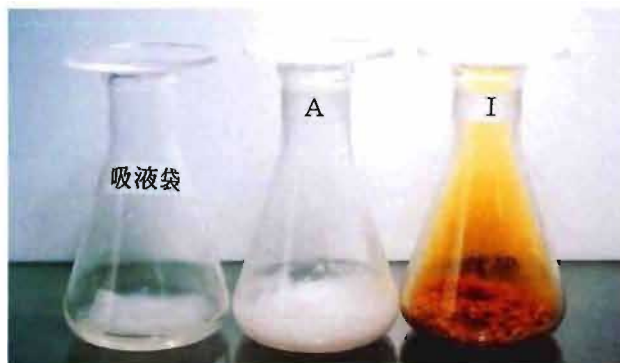


写真8 硝酸を加えた吸収剤から赤褐色の窒素酸化物が発生するか否かを確認している状況。
吸収剤I（木粉）から赤褐色のガスが発生した。吸液袋は有機物（ポリプロピレン製）であるが、赤褐色のガスは発生しない。



写真9 硝酸を加えた吸収剤から赤褐色の窒素酸化物が発生するか否かを確認している状況。
吸収剤A～D（パーライト及びバーミキュライト）は赤褐色のガスが発生しない。



写真10 硝酸を加えた吸収剤から赤褐色の窒素酸化物が発生するか否かを確認している状況。
吸収剤E、F（活性炭）からは濃い赤褐色のガスが発生した。吸収剤H（活性白土）からは若干の赤褐色のガスが発生した。吸収剤G（ホワイトカーボン）からは赤褐色のガスは発生しない。



写真11 硝酸を加えた吸収剤から赤褐色の窒素酸化物が発生するか否かを確認している状況。
吸収剤J～Lは高吸水性樹脂を含むグループであるが、赤褐色のガスは発生しない。