

生活用品・材料素材等の燃焼評価及び安全化に関する研究

—— 有害ガス採取方法に関する研究 ——

Study of Toxic Gas Absorption Method

古河大直*

中屋敷知博*

概 要

新素材等を使用した生活用品、材料素材などが燃焼した場合、これらから発生する各種有害ガスを把握し、燃焼評価を行ううえに必要な有害ガス採取方法について、手法を確立するために研究を行った。このため、燃焼時に発生する有害ガスの液体に対する吸収率について、吸収させる条件、吸収液の種類、ガスの通気流量、通気時間を変え、実験を行った。その結果、次のような結論を得ることができた。

1. シアン化水素ガスは、吸収液中のイオン濃度の減衰及び分析の関係から、吸収液は水酸化ナトリウム水溶液とし、ガス通気量が2～3ℓのとき、吸収率は最大となり、80～90%となった。
2. 塩化水素については、いずれの吸収液でも大きな差はなく、ガス通気量が5～10ℓで最大吸収率70～90%を示した。
3. 二酸化硫黄は、過酸化水素水溶液以外ではほとんど吸収されず、また、今回行った通気量の範囲では吸収率に大きな差異はなく、概ね70～90%の吸収率であった。

New materials could generate various toxic gases when they are burnt.

As an initial step to analyse the characteristics of poisonous gases, an effective gas absorption method has to be established.

To find the gas absorption percentage in solutions, tests were made with respect to absorbing liquids (hydrogen peroxide solution, pure water and sodium hydroxide solution), dissolved gas amount per minute and so on.

The results were as follows.

1. Sodium hydroxide solution was suited for the absorption of hydrogen cyanide gas. The maximum absorption percentage was 80～90 percent when the gas was dissolved around 2～3 liters per minute in the solution.
2. Either of the solution was suited for the absorption of hydrogen chloride gas. The maximum absorption percentage was 70～90 percent when the gas was dissolved around 5～10 liters per minute in the solution.
3. Hydrogen peroxide solution was exclusively suited for the absorption of sulfur dioxide gas. The maximum absorption percentage was around 70～90 percent regardless of the dissolved gas amount per minute.

1. 現況及び問題点

燃焼時に発生する有害ガスのうち、シアン化水

素、塩化水素等の陰イオン系ガスについては、連続測定する良好な機器が市販されていないことから、一般的には次の二つの方法により測定されている。

1. 発生したガスをサンプリングバックに採取し、これをガスクロマトグラフィーにより分析する。

*第二研究室

2. 発生したガスを一旦、吸収液に吸収させ、その液体をイオンクロマトグラフィー（以下「IC」という。）により分析する。

当室では、従来より2の方法を採用しており、吸収液として0.2%水酸化ナトリウム水溶液を用い、ガス洗淨瓶により通気流量毎分1ℓ、吸収時間1～5分で吸収してきたところであるが、これらの吸収条件は、火災実験の規模、ガス発生の様相及び吸収液分析処理の簡便性を考慮して、逐次、検討を加えながら現在に至ったものである。ところで、この有害ガスの吸収分析方法は、永年の経験に基づき確立されたものであり、また一方、研究計画の根幹を成すべきものであることから、各種吸収条件による吸収率の把握実験を行った。

2. 実験方法

文献、他研究機関からの報告及び永年の経験から吸収条件として次の3項目を選択し、それぞれについて実験、検討を行うこととした。

(1) 吸収液について

吸収液は、次の要件を満たすものが望ましい

ア 吸収率が良く、各データに変動がないこと

イ 吸収後、液中イオン濃度に変化がないこと

ウ ICの分析において、目的ピークの妨害にならないこと

エ 吸収液の作成が容易であること

オ ICで分析するための前処理が簡易であること

上記のことを勘案して純水、0.2%水酸化ナトリウム水溶液（以下「NaOHaq」という。）、及び過酸化水素水をNaOHaqで希釈し、濃度を3.1%に調整したものを（以下「H₂O₂aq」という。）の3種類を選択した。

また、吸収液量として従来の100mlのほか、150ml及び200mlについても適宜行った。

(2) 通気流量について

通気流量についての要件として流量の変動が少なく、当室の所有する流量計で測定でき、かつ、小規模な燃焼実験において、燃焼条件に影響を与えないことを勘案して、毎分0.5ℓ、1.0ℓ、1.5ℓ及び2.0ℓの4種類について行った。

(3) 吸収時間について

参考文献から各有害ガスの特性を考慮して、吸収時間については2分から60分とした。

これら3項目の吸収条件について、シアン化水素（以下「HCN」という。）、塩化水素（以下「HCl」という。）及び二酸化硫黄（以下「SO₂」という。）の3種類のガスについての吸収率の実験を行った。なお、ガス吸収後の吸収液は、実験後、遅滞なくICにより定量分析した。

また、ガスは市販の標準ガスを用いることとしたが、HCNについては、標準ガスが市販されていないため、既知濃度のガスを当室で作成した。

3. HCNガスについて

(1) 吸収液について

ア 実験方法

各吸収液について適当な濃度でガスを吸収させ、それを冷暗所に保存しながら、翌日、1週間後及び1ヵ月後にICにより定量分析した。

イ 実験結果

純水については、ガス吸収後7日間で吸収液中のシアンイオン（以下「CN⁻」という。）濃度が20%程度減衰していた。吸収液の分析は、原則として翌日に行うこととしているが、この結果から推測すると、翌日においても多少のCN⁻濃度は減衰していると考えられる。

H₂O₂aqについては、ICによる分析において、CN⁻のピークの検出が妨害され、分析不可能であった。

また、NaOHaqは、ガス吸収後7日間程度では、CN⁻濃度の減衰はほとんどなかった。このNaOHaqについては、従来から、当室において採用していたものであり、特筆するような欠点は見られない。

これらの結果から、HCNガスの吸収液として、NaOHaqを採用することとした。

(2) 吸収率について

ア 実験方法

50ℓのサンプリングバックを用いて、バランスガスをairとして既知濃度（80ppm程度）のHCNを作成し、その後、直ちにこのガスを用いて吸収実験を行った。なお、実施回数は各条件につき、4回とした。

このガス作成から吸収までを一日で行い、その吸収液を冷暗所に保存し、翌日ICにより定量分析した。

イ 実験結果

結果は、表1のとおり。

表1 各吸収条件による吸収率 (NaOHaq)

流量 ℓ / min	時間 min	液量 ml	吸 収 率 %			
			1	2	3	4
0.5	2	100	80.7	68.2	83.4	80.7
1.0	2	100	80.7	87.0	89.8	83.4
1.5	2	100	82.6	90.9	89.1	91.4
0.5	2	200	50.0	44.1	41.2	48.6
1.0	2	200	62.6	53.0	60.4	62.6
1.5	4	100	73.7	77.7	75.0	74.5
2.0	4	100	50.4	48.4	54.0	54.5
1.5	3	100	90.7	82.1	84.3	84.6
2.0	3	100	58.4	61.8	61.4	62.1
0.5	4	100	73.1	79.8	79.8	77.8
1.0	4	100	76.5	75.1	76.9	77.2
0.5	3	100	80.4	79.7	84.0	85.0
2.0	2	100	74.2	76.5	76.5	75.5
1.0	3	100	70.8	68.1	69.7	75.5
2.0	3	100	63.0	62.1	66.6	65.9
1.0	5	100	66.8	66.5	64.4	68.5
1.0	7	100	62.9	62.6	63.2	62.6
0.5	2	100	71.4	67.9	60.7	71.4
1.0	2	100	69.6	75.0	73.2	73.2
1.5	2	100	82.1	89.3	87.5	87.5
2.0	2	100	85.7	85.7	87.5	89.3
0.5	2	200	59.6	57.9	61.4	56.1
1.0	2	200	75.4	77.2	71.9	73.7
1.5	2	200	75.4	78.9	89.5	75.4
2.0	2	200	77.2	87.7	75.4	82.5

注) 流量は通気流量、時間は吸収時間、液量は吸収液量を表す (以下同じ)

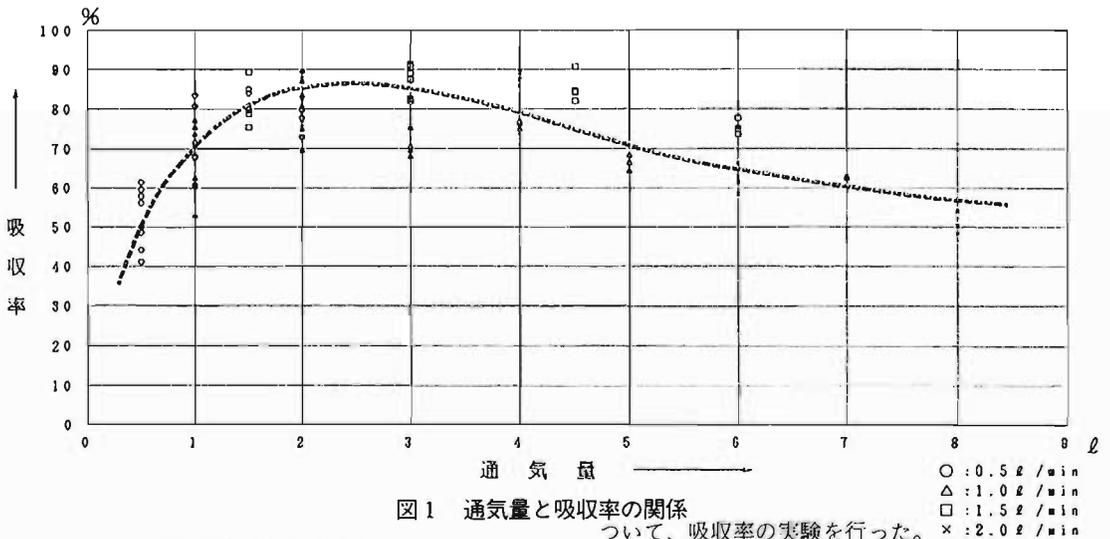


図1 通気量と吸収率の関係

ついて、吸収率の実験を行った。×: 2.0 ℓ/min

4. HClについて

(1) 吸収液について

HClについては、HCNと異なりICによる分析で、イオンのピークの位置に吸収液のピークが現れるなど特に支障をきたすものがなく、また、予備実験を行ったところ、吸収液の種類による吸収率の違いがほとんどないことが推定されたことから、3種類の吸収液すべてに

ウ 考察

横軸に吸収液100ml当たりのガスの通気量を、縦軸に吸収率をとり実験結果をプロットしたものが図1である。

この図から「吸収率」と「通気量」の関係(以下この関係を表す曲線を「吸収率曲線」という。)を考察する。なお、通気量とは、通気流量と吸収時間の積とし、液量200mlのものは、100mlに換算した。(以下同じ)

各通気量において測定した吸収率は、10%程度の幅をもっているものの、吸収率曲線は、通気量2~3 ℓで吸収率が最大80~90%となる、上に凸な曲線となることがうかがわれる。このことから、吸収率はガスの毎分当たりの通気流量には左右されず、総通気量によって支配されることがわかる。

従って、HCNはNaOHaqに2~3 ℓ程度の通気量でかなり効率良く吸収されることが判明した。

(2) 吸収率について

ア 実験方法

市販の標準ガスを用い、HCNと同様に吸収液及び吸収条件を変えて、各条件について5回づつ実施した。

イ 実験結果

吸収液別にまとめた結果が表2-1、2-2及び2-3のとおりである。

表 2-1 各吸収条件による吸収率 (純水)

流量 ℓ/min	時間 min	液量 ml	吸 収 率				
			吸		率		
			%				
1.0	10	100	65.5	66.0	65.5	68.2	67.6
1.5	10	100	79.3	81.6	79.2	80.3	80.3
1.0	5	150	43.9	57.3	53.1	59.8	64.3
1.5	5	150	67.5	80.0	84.4	69.1	83.2
1.0	10	150	90.1	88.9	95.4	88.3	91.6
1.5	10	150	93.8	93.5	91.5	86.4	94.3
1.0	20	100	62.1	63.8	63.8	68.6	73.3
1.0	20	150	85.4	85.1	89.2	91.9	90.5
1.0	25	100	59.9	57.6	59.0	61.2	63.8
1.0	15	100	69.2	67.4	70.4	68.8	70.9
1.5	15	100	76.3	76.6	79.5	82.7	81.1
1.5	20	150	62.3	83.4	88.7	80.3	81.2

表 2-2 各吸収条件による吸収率 (NaOHaq)

流量 ℓ/min	時間 min	液量 ml	吸 収 率				
			吸		率		
			%				
1.0	5	100	64.5	73.2	67.0	62.0	66.0
1.5	5	100	54.0	72.9	85.8	86.1	75.9
1.0	20	100	86.3	85.1	91.3	87.9	84.7
1.5	10	150	91.8	87.8	91.3	92.0	94.4
1.0	20	150	67.3	71.1	82.3	81.4	89.6
1.0	10	150	92.5	93.9	92.9	87.6	91.5
1.0	5	150	21.6	20.9	23.7	23.4	25.1
1.5	5	150	55.2	58.0	61.2	69.3	69.4
1.5	20	150	67.0	65.5	68.8	71.9	69.9

表 2-3 各吸収条件による吸収率 (H₂O₂aq)

流量 ℓ/min	時間 min	液量 ml	吸 収 率				
			吸		率		
			%				
1.0	20	100	72.8	73.9	77.2	82.0	80.3
1.0	5	100	79.2	72.8	76.9	82.6	78.4
1.5	10	150	84.4	89.2	83.0	90.0	89.6
1.0	10	150	82.2	88.4	91.4	89.2	88.4
1.0	5	150	20.2	17.8	18.9	20.5	21.0
1.5	5	150	46.3	48.3	53.7	50.3	48.8
1.5	5	100	61.5	68.1	69.9	68.9	75.8
1.5	20	150	69.7	62.7	72.5	76.1	82.1
1.0	20	150	72.9	81.4	74.6	86.6	85.5

ウ 考察

H₂CNと同様に表2-1、2-2及び2-3の実験結果をプロットしたものを図2、3及び4にそれぞれ示す。図2、3及び4はそれぞれ純水、NaOHaq及びH₂O₂aqを吸収液としたものであり、これらの吸収率曲線について考察する。

この吸収率曲線を見ると、いずれの吸収液の場合も曲線形状はほとんど変わらず、通気量5~10ℓで吸収率が最大となり、90%前後を示している。しかし、HClはHCNに比べ、一部に吸収条件によって吸収率が大きく変動していることがわかる。

また、図5は吸収液による差異があまりみられないことから、試みに全てのデータを一つのグラフにプロットしたものである。この図から、今まで分散していたデータの隙間を互いに埋める結果となり、より「吸収率」と「通気量」の関係が明確になったことがわかる。

これらのことから、通気量5~10ℓで最大の吸収率を示すと考えられるものの、前述したとおり吸収条件あるいは吸引ポンプ性能などによる実験誤差と思われるデータの変動が大きく、通気量の決定には再確認が必要である。

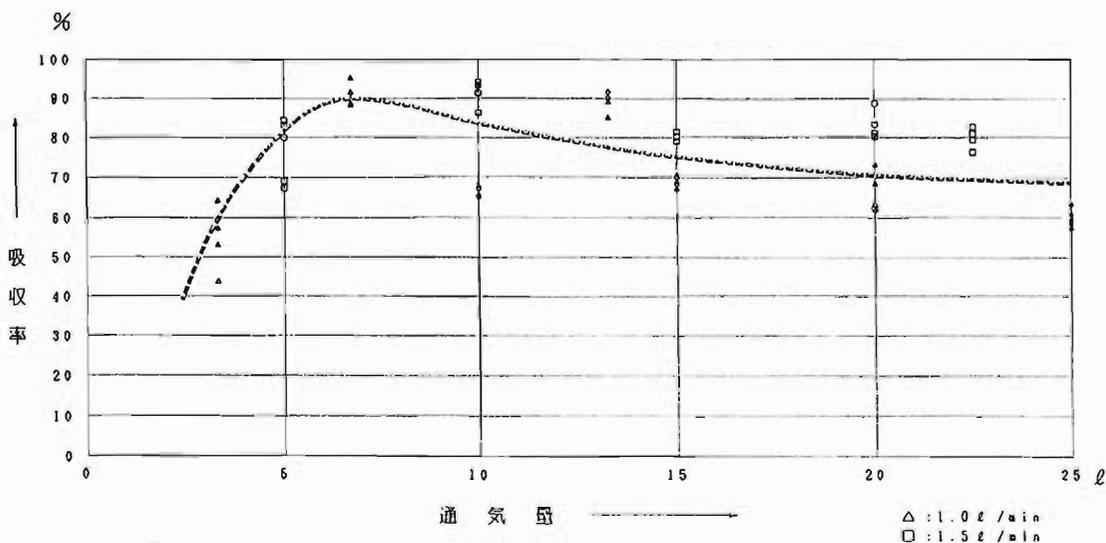


図2 通気量と吸収率の関係 (吸収液: 純水)

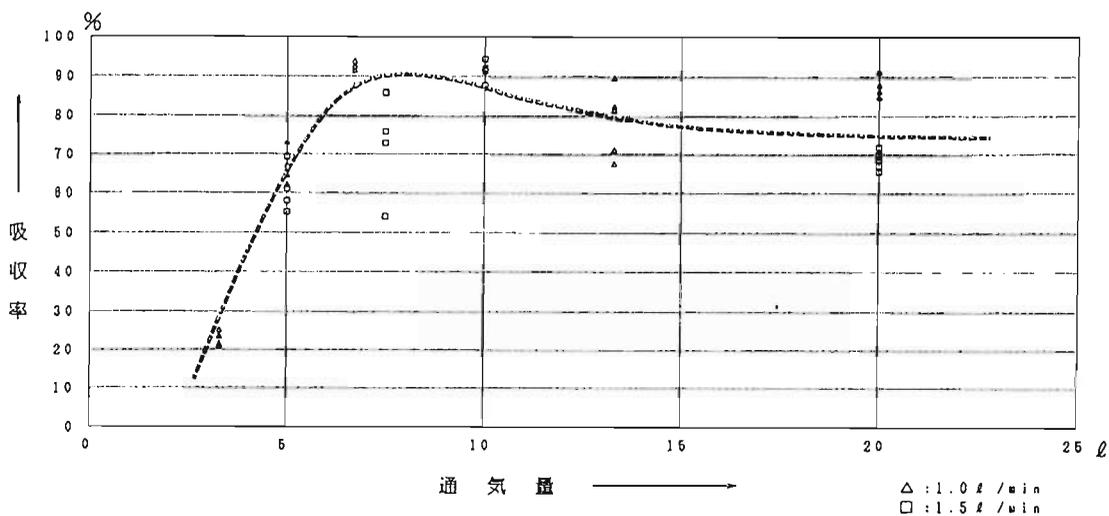


図3 通気量と吸収率の関係 (吸収液: NaOHaq)

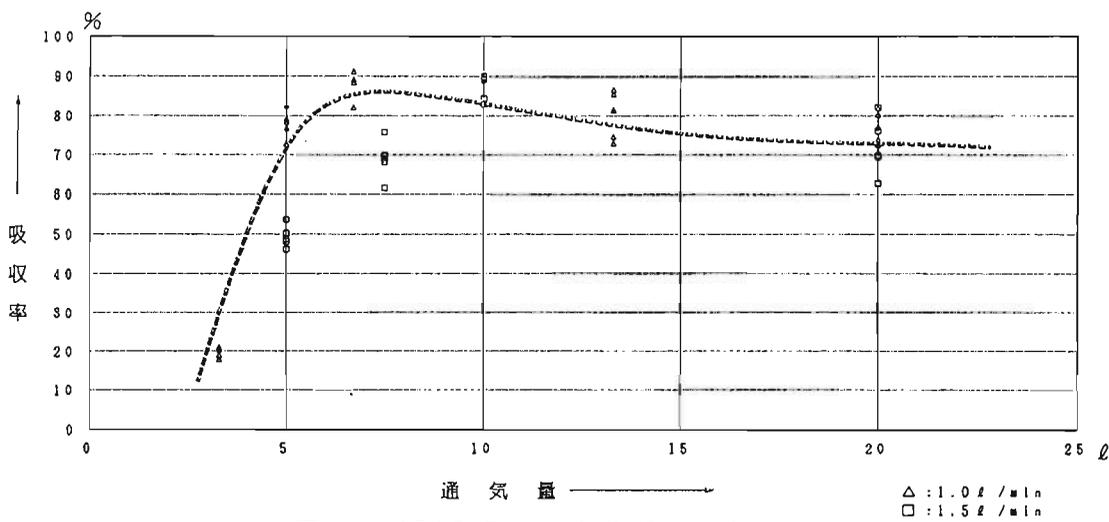


図4 通気量と吸収率の関係 (吸収液: H₂O₂aq)

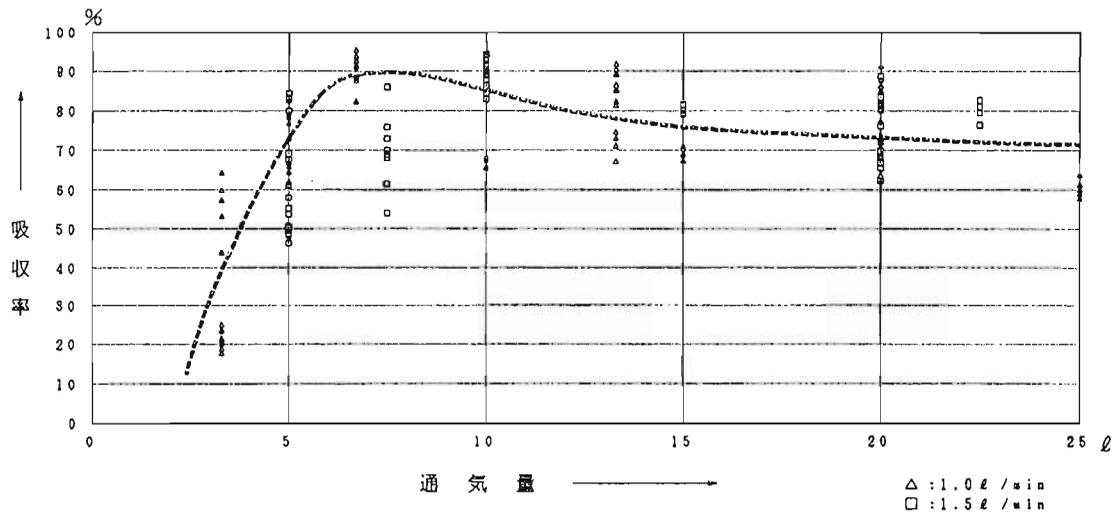


図5 通気量と吸収率の関係

5. SO₂について

(1) 吸収液について

ア 実験方法

市販されている標準ガスを用いて、吸収液量を100ml、通気流量を毎分1ℓで20分間吸収させる実験を3種類の吸収液について、それぞれ行った。

イ 実験結果

結果は、表3のとおり。

表3 吸収液の違いによる吸収率

吸収液	吸収率				
	2.6	1.8	4.1	4.0	4.0
純水	2.6	1.8	4.1	4.0	4.0
NaOHaq	10.8	11.7	10.0	5.5	9.4
H ₂ O ₂ aq	81.7	83.5	86.8	85.9	75.4

この結果、純水及びNaOHaqは殆ど吸収しないことが判明したので、吸収液はH₂O₂aqを採用することとした。

(2) 吸収率について

ア 実験方法

吸収液として、H₂O₂aq100mlと150mlを用い、標準ガスを毎分1.0ℓで通気し、吸収時間

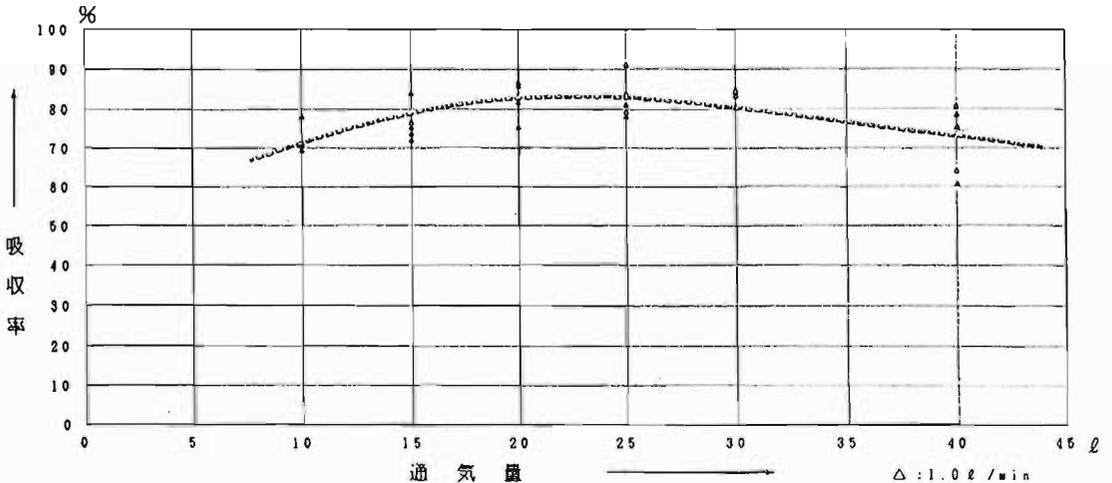


図6 通気量と吸収率の関係

6. まとめ

- (1) 今回、データの処理上「吸収液100ml当たりのガスの通気量」を採用したが、これは、ガスの吸収率は通気流速とか通気時間といった個々の条件に左右されるものではなく、吸収液中を通過するガスの総量に支配されるという考えに基

を10分～60分まで変化させて、それぞれについて5回実施した。

イ 実験結果

結果は、表4のとおり。

表4 各吸収条件による吸収率 (H₂O₂aq)

時間 min	液量 ml	吸収率				
10	100	69.5	71.1	78.5	70.7	78.0
15	100	83.7	75.1	71.8	76.8	73.9
25	100	83.7	79.3	78.0	91.4	81.2
30	100	80.9	84.9	84.5	83.5	80.4
60	150	60.5	75.4	78.8	64.4	81.1

ウ 考察

前述した2種類のガスと同様に表4の実験結果をプロットしたものを図6に示す。

この吸収率曲線から考察すると、HCN、HClの吸収率曲線とは異なって、偏平な曲線となり、通気量による吸収率の変化は少ないことが判明した。また、他の条件に関するデータが収集できなかったため、断定はできないが、この条件による吸収率は、HCN、HClの二つに比較して、変動の幅が小さく比較的安定して吸収できると考えられる。

づいたものである。そして、この実験結果は予測したとおりとなり、この考えかたが誤りでなかったことが確認された。

- (2) 吸収液の種類による吸収率の差異は、SO₂のように著しく大きいものからHClのように殆ど差異のないものまであり、ガス吸収として画一的に結論づけられるのではなく、個々のガ

スと吸収液との関係によるものと考えられる。

- (3) 3種類のガスに共通して言えることであるが、それぞれの通気量に対する吸収率には、かなり変動がある。

これは、イオン濃度を測定するIC自体に測定値に対して $\pm 4\%$ の誤差を持っていることにも一因があり、やむを得ない範囲とも考えられる。変動の少ない測定は理想であり、また、全ての基礎となるところであるため、ICも含めた変動の少ない測定を行うことが、今後の課題と考える。

7. 参考文献

- (1) Shimadzu Application News No40、59、111
- (2) 横河 Technical Information
- (3) JIS K 0103 排ガス中の硫黄酸化物分析方法
JIS K 0107 排ガス中の塩化水素分析方法
JIS K 0109 排ガス中のシアン化水素分析方法