

5章. 有害物質

< 有害物質の種類と発生 > p.280

種類	色	融点	沸点	特徴	出生地	化合物	使用先
カドミウム	白	320	767	低温で蒸発しヒューム	亜鉛、銅、鉛の精錬工程。亜鉛鉱に20%。	酸化カドミ、塩化カドミは猛毒	窯業。カドミウムイロ-など
鉛	白	327	1750	4-500 で蒸発しヒュームになる	鉛鉱石、鉛精錬、加工、生成工程。PbS+CO-ガス=PbO+SO2、そのダストは70%がPbO!	酸化鉛(PbO, リサージ、ダイイ色)、鉛丹(赤、猛毒)、黄鉛	窯業。クリスタルガラスにも
フッ素	淡黄	-218	-188	・特異臭、刺激臭あり ・水と激しく反応してHF、オゾン、過酸化水素を生じる。 ・水素とは爆発的に反応してフッ化水素になる		・Al精錬とリン酸肥料と窯業(ガラス)が主要な発生源 ・Al精錬は、氷晶石(Na3AlF6)の分解でAl2O3+HF、人造氷晶石Na3AlOは安全 ・リン鉱石 CaF(PO4)3に、 リン製造時はCO-ガス+SiO2でSiF4発生 リン酸なら硫酸添加でHF発生 リン酸肥料なら硫酸orリン酸添加でHF発生 ・CaF2+H2SO4でフロン(CHCl2Fなど)が製造可能	
フッ化水素	無色		19.4	・常温では無色の発煙性気体 ・液化が容易 ・弱酸なのに金属、ガラス、SiO2も溶解する強腐食性あり			
フッ化珪素	無色		-65	・HF+SiO2=SiF4で出来る刺激臭のある気体 ・水に弱く加水分解し七价状珪酸とヘキサフルオロ酸(H2SiF6) ・水蒸気含む空気中では不安定			
塩素	黄緑		20	・刺激臭のある毒ガスで空気より重く液化容易 ・不燃、非爆発性でH2とは常温では反応せず、が、熱or光で爆発的にHClへ。		・有機塩素化合物を作るとき塩化水素発生(塩ビ CH2=CHCl、クロロホルム CHCl3、脱脂材トリクロロエタンorトリクロロエレン、クリーニング用のテトラクロロエレン)	
塩化水素	無色	-114	-85	・刺激臭の強い上部呼吸気道や目の粘膜への刺激が強い ・不燃性だが水分が存在すると金属と反応して水素を発生し爆発もある		・活性炭製造(ZnCl2使用)でHClが発生 ・さらし粉(CaCl2・Ca(OCl)2・H2O製造時にClガス発生 ・有機フッ素化合物(代替フロン)や水酸化Na製造時もある	

< ガス吸収装置 > p.290

タイプ	名称	構造	特徴	空塔速度	液ガス比	圧損kPa
液分散 (易溶性 ガス)	スプレー塔	上部スプレーのみで気液向流で除去	液滴とガスの接触時間を延ばす(液滴小で表面積大)で除去率向上	0.2~1 m/s	0.1~1 L/m ³	0.02~0.2
	充填塔	ラシヒリングとかテラレットの詰め物+上部スプレー。ラシヒリングなら塔径/リング径=10がいいらしい	・構造容易でガス圧損小で広く普及 ・充填材の隙間に液が溜まる ホールドアップといい、これが進むとローディング、さらに液+気泡が上昇開始しフラッディング ・ガス速度はフラッディング速度の40~70%が良い ・塔高さ/塔径 6で偏流が生じる	0.3~1 m/s	1~10 L/m ³	0.5~2
	流動層スクラバー (ハイドロフィルター)	中空プラスチック玉を流動ガスで浮遊させる	目詰まりが起きないので粉塵を含んだガスを処理できる	1~5 m/s	1~10 L/m ³	0.6~0.8
	サイクロンスクラバー	噴水の中をガスが下から旋回	易溶性ガス吸収には効果があるがサイクロン径大で効率低下	1~2m/s	0.5~1.5 L/m ³	0.5~3
	ベンチュリスクラバー	スロートでガス加速+液添加で高速ガス流が微細水滴を作り効率よくガス除去	・スロート部ガス流速は30~90m/sと速い ・圧損大で送風機電力もかかる ・粉塵も除去でき洗浄装置中最も微細粒子の除去が可能。	1~2m/s	0.3~1 L/m ³	2~8
	濡れ壁塔	垂直円筒内側に液膜を作り下からガスを接触	・ガスの冷却が容易なので発熱性ガスに最適	?	?	?
	十字流接触	塔内に斜めに金網を設置し液膜を作りガスを流す	空塔速度が大きい	3m/s	1~2 L/m ³	0.5/段
ガス分散 (難 溶性 ガス)	段塔	液中にガスを吹き込んでガスを分散させる	・元々は蒸留装置、泡鐘塔と多孔塔 ・多孔塔では開孔率5~15%、ガス処理量の変動に対応できない	0.3~1 m/s	0.5~5 L/m ³	1~2/段
	気泡塔	円筒形塔底部からガスを塔内の液中に連続吹き込	・ガス速度最小だが圧損は最大	0.01~ 0.3m/s	?	2~15
	ジェットスクラバー	高压で液噴出しガスを吸引して分散吸収	・ガス速度最大で液ガス比も最大!送風機不要だが液噴霧動力大きく、ガス量が多いときは不利	20~50 m/s	10~100 L/m ³	-2~0
	濡れ棚塔	多孔塔の一種で孔空トレを多段に重ねて上部からスプレーで噴霧	・構造が簡単なのに高い吸収率が得られ、また空塔速度も大きい。 ・処理容量が大きい、例えば石灰 石膏法排煙脱硫などの大型装置に適合	3~6 m/s	1~4 L/m ³	1.5~3

それと...ガス吸着がある

装置	長所	短所
吸収装置	・処理コストが安い ・集じん、ガス冷却なども兼ねることが可能	・100%近い除去率は困難だ ・付帯的な排水処置施設が必要だ ・ガスの増湿のため排煙拡散が阻害される
ガス吸着	・ガス濃度の変動に強い ・ほぼ100%の除去が可能である ・操作や装置が簡単である	・処理コストが高い ・ダスト、ミストには前処理が必要だ

・活性炭(炭素数の大きい炭化水素に有利)、シリカゲルなど

方式	構造	特徴	ガス速度など
固定層	吸収剤充填層にガスを通して吸着	充填層高さ0.3~0.8mの単一層or多段層	処理ガス速度0.3m/s、最高で0.6
移動層	吸着剤を上部から下部へ供給(移動)、ガスは下or横から十字流に接触させる。吸着	吸着剤が短時間でリサイクルするので使用量が少なく、脱着に要する熱量も節約。吸着剤は移動中に破損しやすい。	
流動層	上向流ガスで吸着材の流動層を形成する方式	・ガス速度はこれが最大!処理量も大きく出来る ・吸着材の磨耗損傷は著しい	

5章 有害物質

< 事故時の措置 > p.307

水で流す	アンモニア、フッ化水素、塩化水素、ヒリジソ、フェノール、硫酸、フッ化水素、塩化水素、硫酸は発熱大のため特に大量の水で流す
水は厳禁	塩素は気化を早めてしまう！またクロルスルホン酸は発熱が超大！なので×
中和する	フッ化水素、塩化水素、塩素、硫酸、クロルスルホン酸は消石灰、ソーダ灰、塩素は噴霧吸収法で次亜硫酸Na、炭酸Naの水溶液、シアン化水素は硫酸鉄の水酸化Na溶液で比較的無害なヘキサシアノ鉄酸Naとする

< 有害物質の測定 > p.310

物質名	試料採取構成	留意点	分析方法名	方法	標準液	測定範囲	留意点
塩素	採取管、吸収ビン、ポンプ、モニター	ガス採取管～ビン入口はヒーターで加熱し水分凝縮防止	ABTS吸光光度法	吸収液ABTS溶液に塩素を吸収、pH2.5～4の酸性下で発色する緑色の吸光光度(400nm)	次亜塩素酸Na	0.06～10 ppm	排ガス中に臭素、ヨウ素、オゾン、NOx等酸性ガスやH2S、SOxなどの還元性ガスがあると×
			PCP法(吸光光度法)	吸収液p-トルエンスルホホルアミド溶液に塩素を吸収させ、シアン化カリウムを添加し4-ヒリジソカルホル酸ピラゾロン溶液で青発色し吸光度測定(638nm)	次亜塩素酸Na	0.08～10 ppm	排ガス中に臭素、ヨウ素、オゾン、NOx等酸性ガスやH2S、SOxなどの還元性ガスがあると×
			オルトトリジン吸光光度法	吸収液o-トリジン溶液に塩素を吸収させ生成した黄色クロキソンの吸光度(435nm)を測定	次亜塩素酸Na	0.1～10 ppm	a)と同じく酸性、還元ガスは不可 b)吸収ビンは5～10に冷却し塩素吸収 c)o-トリジン連続分析が可能、大汚防法ではこの方法のみ規定
フッ素	腐食に強いフッ素樹脂 or SUS	吸収液はNaOH溶液でガス吸収速度は1ℓ/minx40ℓ	ランタンアリザリンコンプレキソンの吸光光度法	吸収液に酢酸Na緩衝液を加えpH5.2に調整、ランタンアリザリンコンプレキソ(赤)で発色(キレートは青)波長は620nm	フッ化Na NaF	0.9～1200 ppm	妨害物質はFe、Al、Cu、Znや重金属イオンやリチウムイオンなのでフッ化物イオンを水蒸気蒸留により分離させ定量する。
			イオン電極法	吸収液を2個使い、濃度の極端に違うイオン調整用緩衝液を添加し各位の電位を測定、差が3mV以下なら鉄、アルミイオンの妨害は小さいので蒸留操作は省略、>3mVなら蒸留処理をする方法	フッ化Na NaF	0.7～1200 ppm	左記の2種類比較により蒸留操作の有無を決めるJIS認定の方法
塩化水素	ガス吸収ビンは何故か2個必要	ガス採取管～ビン入口はヒーターで120以上に加熱し水分凝縮防止	イオンクロマトグラフ法	塩化水素を水に吸収させた試料溶液をイオンクロマトに導入し測定する	塩化Na、つまり塩	0.4～7.9 or 6～160 ppm	a)吸収液は水 b)試料ガス中に硫化物等の高濃度の還元性ガスが共存するとダメ
			硝酸銀滴定法	試料ガス中の塩化水素を水酸化Naに吸収させ、微酸性にして硝酸銀を加えチオシアン酸アンモニウム溶液で滴定する。	塩化Na、つまり塩	140～2800	a)吸収液は水酸化Na溶液 b)試料ガス中にSO2,他のハロゲン化物、シアン化物、硫化物が共存するとダメ
			イオン電極法	試料ガス中の塩化水素を硝酸カリウムに吸収させ、酢酸緩衝液を加え塩化物イオン電極を用いて測定する	塩化Na、つまり塩	40～40,000	a)吸収液は硝酸カリウム溶液 b)試料ガス中にSO2,他のハロゲン化物、シアン化物、硫化物が共存するとダメ
			イオン電極連続分析法	試料ガス中の塩化水素を連続的に吸収させた後、塩化物イオン電極を用いて測定する	塩化Na、つまり塩	0～1000	a)吸収液は水or酢酸緩衝液 b)試料ガス中にSO2,他のハロゲン化物、シアン化物、硫化物が共存するとダメ
ガドリウムと鉛	ばいじん量測定と同じ	試料中の金属量を乾きガス量で除す 捕集ろ紙を硝酸と過酸化水素で溶解する。	フレイム原子吸光法	加熱によって乖離した原子による光の吸光を測定する。使用炎はアセチレン 空気	Cd:0.05～2 Pb:1～20mg/L	< 妨害成分 > アルカリ金属 (Cdの場合塩化Na)	
			電気加熱原子吸光分析法	電気加熱炉中の元素の原子吸光を測定する	Cd:0.5～10 μg Pb:5～100 μg	< 妨害成分 > 酸、塩の種類および濃度に依存	
			ICP発光分析法	誘導結合プラズマ中での元素の発光を測定する	Cd:0.008～2 Pb:0.1～2mg/L	< 妨害成分 > Na,K,Mn,Ca(高濃度)	
			ICP質量分析法	誘導結合プラズマ中での元素と標準物質(イットリウム)のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定する	Cd,Pb: 0.5～500 μg/L	< 妨害成分 > Cd:酸化モリブデン、スズ Pb:酸化白金	

5章. 有害物質

< 特定物質の処理 > p.295

F, HF, SiF4

- ・水によく溶けるがFは激しく反応するので水酸化Naを使う
- ・ガス移動律速なので液分散、特にスプレー塔が有利 SiF4+H2O=SiO2生成し閉塞しやすい
- ・耐食性の高いISUSやポリ塩化ビニルやフッ素樹脂製の容器を使うことが肝心
- ・ガラス、陶磁器、ぼうろ、石綿は×。鉛も×。Cr,Mo,Niが有効

発生設備	発生物	方式
アルミ電解炉	HF	地上系ガスはスプレー塔水洗浄後、Al2O3添加でAlF3回収 or NaOH吸収液でNa3AlF6(氷晶石)回収 低濃度天井系ガスは石灰添加で蛍石を回収
焼成リン肥料	HF,NaF	水洗式は消石灰法で蛍石を回収。ガス中HFは硫酸NaでNaHF2を分離回収し500度加熱でHF回収できる
リン鉱石、リン酸	HF,SiF4	Swift法は薄いH2SiF6(ヘキサフルオロ酸)で回収する
窯業	HF	水酸化Naと十字流or充填塔を使用。消石灰添加で蛍石回収、さらに塩化Caを使うと反応が良く進んでF濃度が下がる *排ガス中にSO2があるとCOD高い亜硫酸塩生成するので酸化させてから塩化Caを使用

塩化水素、塩素 …… 海水を電解して作るのが一般的

- ・塩素は難水溶性なのでガス分散(ぬれ壁塔)、だがNaOHと相性がよく液分散が良い
- ・塩化水素は容水溶性なので液分散が良い、また溶解熱が大きいので冷却が必須
- ・容器にはガラス、耐酸性レンガ、ぼうろ、ゴム、プラスチックがよく、グラファイトは400 まで使用できるので有利
- ・低HCl水溶液に塩化Mgを40%添加すると気相中のHClが96%!となる
- ・塩素はシリカゲルで吸着 か 水で吸収させる 塩化水素はもちろん水(発熱対策もかねて濡れ壁塔が良い)
- ・排ガス活用で高Cl濃度 & 低排ガス量なら塩化鉄、塩化硫黄 低Cl & 多排ガス量はNaOH吸収液で次亜塩素酸 を作る事が出来る。

< 特定物質の事故時の措置 >

大気汚染法10条の28種類の物質 = 特定物質 その工場は特定工場、知事は事故時は対策実施を命令できる

No	名称	化学式	分子量	空気より	常温時	沸点	特徴	発火点	爆発性															
1	アンモニア	NH3	17	0.58	気体	-33.4	加圧で液化容易、アルカリ性	651	空気中で難燃性も爆発性混合気を作る															
2	フッ化水素	HF	20	軽い	気体	19.4	蒸気圧高い、無色。空気触れると白煙 水溶解度は無限大。漏洩時は炭酸Na,Ca で中和し水洗する。	不燃性	難燃性だが金属と反応し水素発生し 爆発要因															
3	シアン化水素	HCN	27	0.93	液体	26	水溶解度は無限。弱酸性。毒性	引火点-17.8	爆発性の混合気を生成															
4	一酸化炭素	CO	28	0.98	気体	-192	無味、無臭、無色の毒性、難水溶性	651	空気との混合気は爆発性超高い 爆発限界はホルムアルデヒドの次															
5	ホルムアルデヒド	HCHO	30	1.04	気体	-21.1	刺激臭、反応性高、重合容易、水+メタノールでホルマリンになる	430	空気との混合気は爆発性超高い 爆発限界(7~73%)は最も広い															
6	メタノール	CH3OH	32	1.11	液体	63.9	無色透明な揮発性液体、無限水溶性	引火点11.1	空気と爆発性混合気を作る															
7	硫化水素	H2S	34	1.18	気体	-60	腐卵臭の気体、猛毒。難水溶性。弱酸性でアルカリと反応し硫化物	260	空気と混合気をつくり燃えるとSO2が出来る															
8	ホスフィン	PH3	34	1.18	気体	-87.8	猛毒気体。リン化アルミを分解して製造。難水溶性	50	爆発性の混合気を生成。完全燃焼でP2O5															
9	塩化水素	HCl	36.5	1.27	気体	-85	強烈刺激臭。水溶時に発熱大。漏洩時は炭酸Na,Caが有効	不燃性	難燃性だが金属と反応し水素発生し 爆発要因															
10	二酸化窒素	NO2	46	重い	気体	21.3	低温で重合しN2O4(赤褐色)。水と反応し硝酸と亜硝酸を生成	不燃性	爆発性なし。多物質を酸化させる力あり。															
11	アクリルアルデヒド	CH2=CHCHO	56.1	1.95	液体	52.5	揮発性の無色液体。光と空気急速に重合する	278	引火点-18 と引火性あり。爆発混合気															
12	二酸化硫黄	SO2	64.1	2.22	気体	-10	刺激臭あり、加圧で液化容易。弱酸性	不燃性	爆発性なし															
13	塩素	Cl2	70.9	2.46	気体	-34.1	黄緑色の刺激臭気体。蒸気圧高い。漏洩時に注水するとHClが配管腐食促進するため水酸化Caを使う	不燃性	爆発性ないが科学的活性が超で大水素との混合気は爆発的に反応。															
14	二硫化炭素	CS2	76.2	2.64	液体	46.2	幻覚性の無色~淡黄色の揮発性液体。150 で水と反応しH2Sを生成	引火点最低 30	爆発性混合気、発火点も100 と低く注意															
15	ベンゼン	C6H6	78.1	2.71	液体	80	芳香在る揮発性液体。融点5.5	530	爆発性混合気(1.4~8%で狭い)															
16	ピリジン	C5H5N	79.1	2.75	液体	115.3	弱アルカリ性で容水溶性	482	引火点20、爆発性混合気															
17	フェノール	C6H5OH	94.1	3.26	固体	181	融点40.9 の淡紅色結晶、吸湿して液状になる。弱酸性でNaOHで中和、炭酸Naとは反応せず	最高 715	引火点79.4、最高 <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>フェノール</td> <td>79.4</td> <td>最高</td> </tr> <tr> <td>ピリジン</td> <td>20</td> <td></td> </tr> <tr> <td>メタノール</td> <td>11</td> <td></td> </tr> <tr> <td>ベンゼン</td> <td>-11</td> <td></td> </tr> <tr> <td>二硫化炭素</td> <td>-30</td> <td>最低</td> </tr> </table>	フェノール	79.4	最高	ピリジン	20		メタノール	11		ベンゼン	-11		二硫化炭素	-30	最低
フェノール	79.4	最高																						
ピリジン	20																							
メタノール	11																							
ベンゼン	-11																							
二硫化炭素	-30	最低																						
18	硫酸	H2SO4	98.1	1.8	液体	300	無色液体。強酸性。水溶時に発熱大	不燃性	難燃性だが金属と反応し水素発生し 爆発要因															
19	フッ化珪素	SiF4	104.1	3.61	気体	?	昇華点-95.7、刺激臭気体	?	??															
20	塩化カルボニル(ホスゲン)	COCl2	98.9	3.43	気体	8.2	水と反応しCO2と塩酸。漏洩時はアンモニアと反応し白煙(塩化アンモニア)、NaOHには速やかに吸収	不燃性	引火性、爆発性なし															
21	二酸化セレン	SeO2	111	?	固体	?	白色針状結晶で潮解性がある。昇華	?	弱酸性															
22	クロム硫酸	HSO3Cl	116.5	?	液体	152	無色 淡黄液体で科学的活性極大で湿気と反応して塩酸と硫酸に分解しフューム生成。	不燃性	難燃性だが金属と反応し水素発生し 爆発要因															
23	黄りん	P	31	?	固体	280.5	融点44.1、難水溶性	最低 34	最低発火点。大気中酸化で白煙を生じ、高温では激しく燃焼															
24	三塩化りん	PCl3	137	?	液体	76	無色透明。湿気と反応し発煙。	?	??															
25	臭素	Br2	160	5.54	液体	58.8	赤褐色の重い液体。	不燃性	難燃性だが気化時に水素、有機化合物と反応し引火あり															
26	ニッケルカルボニル	Ni(CO)4	170.8	5.92	液体	43	無色揮発性の液体。難水溶性で60 以上	?	爆発性混合気を作る															
27	五塩化リン	PCl5	208.2	?	固体	?	淡緑結晶、160 で昇華し三塩化リンと塩素に分解する。	?	湿気に対し鋭敏															
28	イタチオール	C2H5SH	62.1	2.16	液体	35.05	揮発性の液体。エチルメルカプタンとも言う。	299	爆発混合気。															