

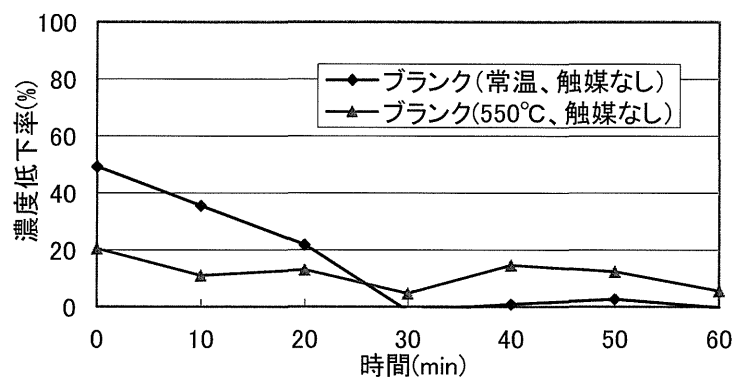


図 5.4 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンのブランク試験

図 5.4 より、装置からの漏れはほぼなく、また 550℃においては平均で 11.64%の熱分解があった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.5 に示す。

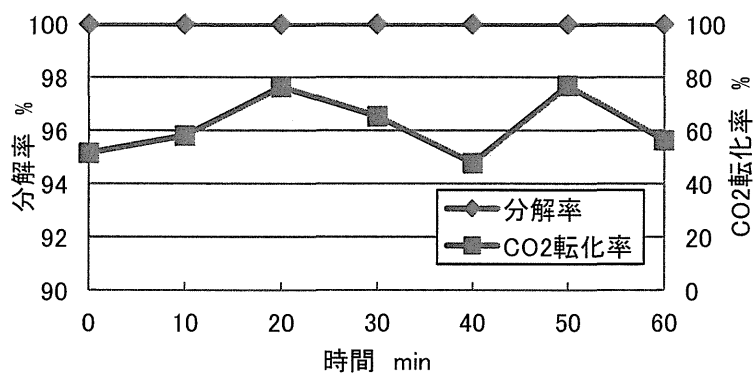


図 5.5 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの分解実験および CO₂ 転化率測定

図 5.5 より、60 分間高い分解率を得ることができ、平均分解率は 100%と分解基準を達成でき、平均 CO₂ 転化率は 61.74%であった。

(5) 分解後ガスの定性分析

分解後ガスの定性分析の結果を図 5.6 に示す。

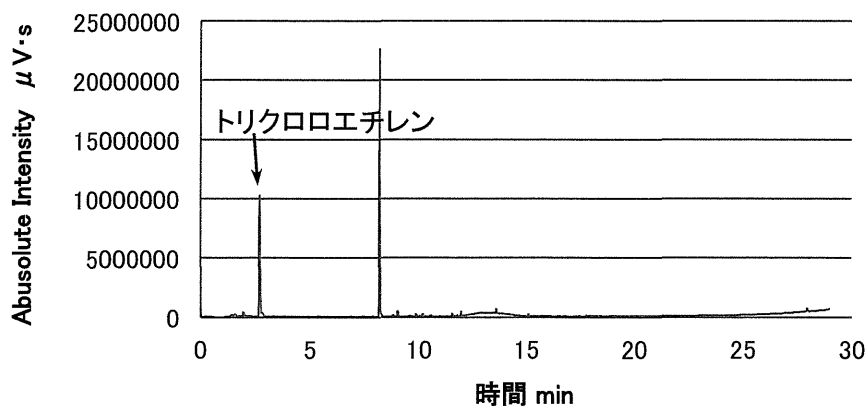


図 5.6 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの分解後ガスの定性分析

図 5.6 より分解副生成物と考えられる物質としてトリクロロエチレンが確認された。よって図 6.17 の結果とあわせて、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンは完全分解していないと考えられる。

4.2 酢酸ブチル

(1) 実験条件

酢酸ブチルの管理濃度は 150ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 1500ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

酢酸ブチルの検量線を図 5.7 に示す。

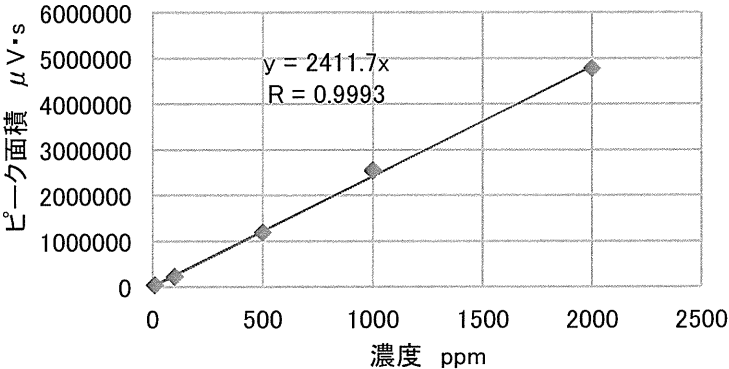


図 5.7 酢酸ブチルの検量線

また検量線の最低濃度である 10ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.4 に示す。

表 5.4 10ppm におけるピーク面積と定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	38879
2 回目	37342
3 回目	37779
4 回目	34012
5 回目	36523
標準偏差	1828.04
定量下限	7.58ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.8 に示す。

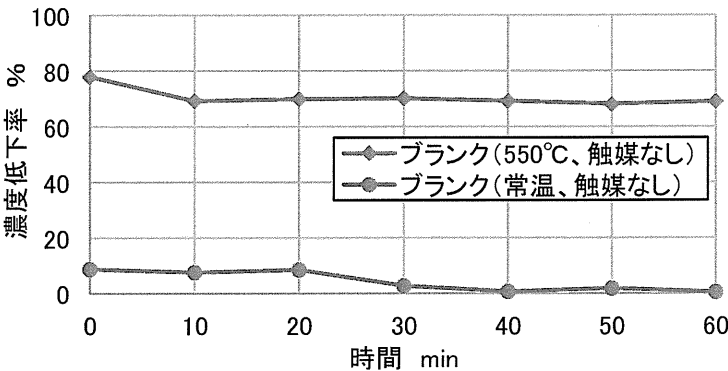


図 5.8 酢酸ブチルのブランク試験

図 5.8 より、装置からの漏れ、装置への吸着はほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 70.49%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った結果を図 5.9 に示す。

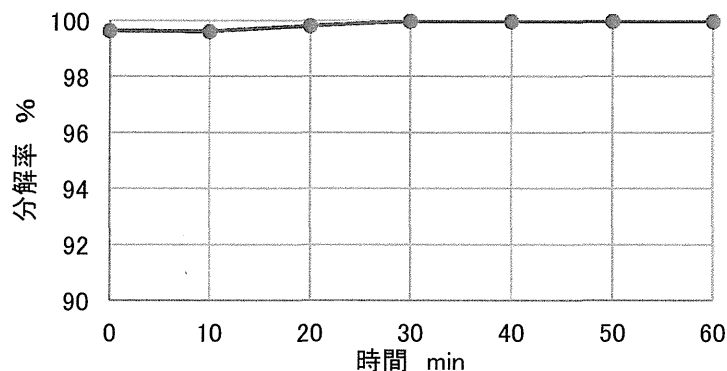


図 5.9 酢酸ブチルの分解実験

図 5.9 より、60 分間高い分解率を得ることができ、平均分解率は、99.85%と分解基準を達成できた。

4.3 酢酸メチル

(1) 実験条件

酢酸メチルの管理濃度は 200ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 2000ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

酢酸メチルの検量線を図 5.10 に示す。

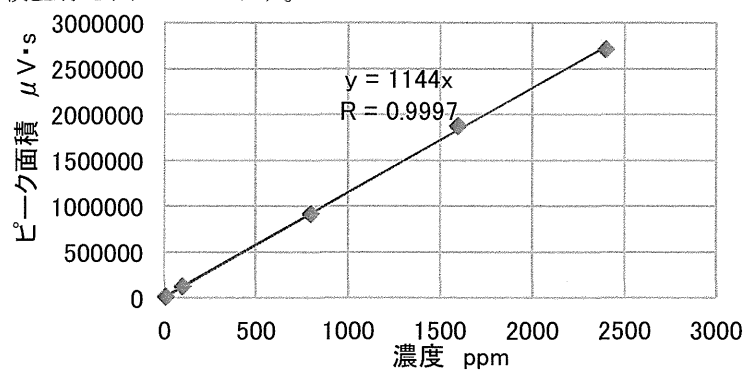


図 5.10 酢酸メチルの検量線

また検量線の最低濃度である 10ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.5 に示す。

表 5.5 10ppm におけるピークエリアと定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	13893
2 回目	13682
3 回目	13348
4 回目	13050
5 回目	12602
標準偏差	511.9
定量下限	4.48ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.11 に示す。

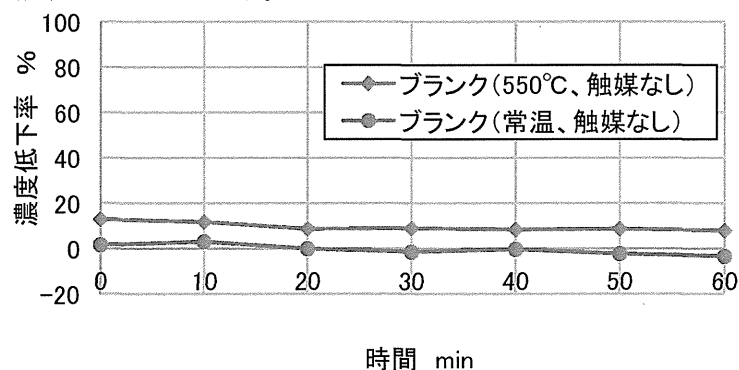


図 5.11 酢酸メチルのブランク試験

図 5.11 から、装置からの漏れ、装置への吸着はほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 9.65%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.12 に示す。

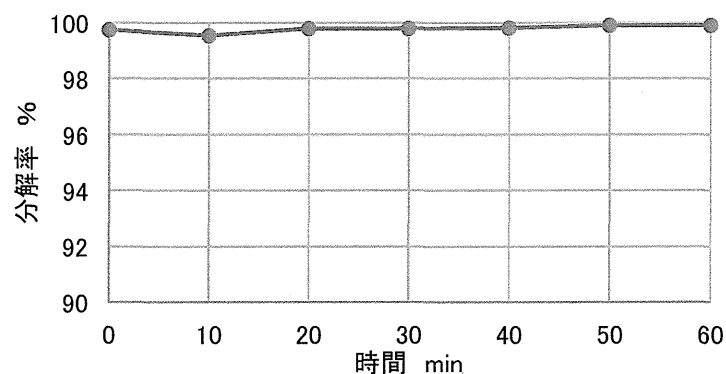


図 5.12 酢酸メチルの分解実験

図 5.12 より、60 分間にわたって高い分解率が得られ、平均分解率は 99.79%であった。

4.4 酢酸イソプロピル

(1) 実験条件

酢酸イソプロピルの管理濃度は 100ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 1000ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

酢酸イソプロピルの検量線を図 5.13 に示す。

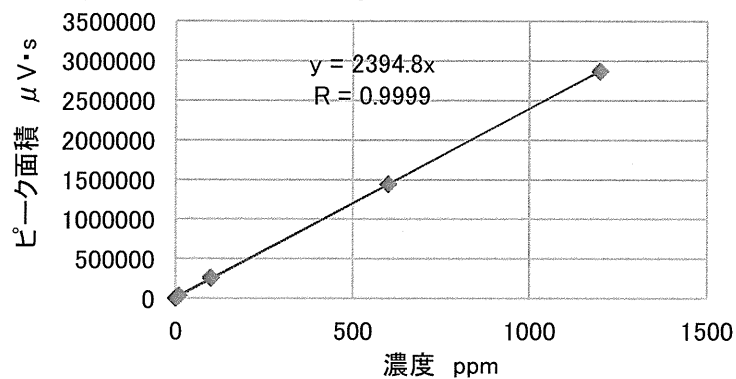


図 5.13 酢酸イソプロピルの検量線

また検量線の最低濃度である 10ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.6 に示す。

表 5.6 10ppm におけるピーク面積と定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	3269
2 回目	3333
3 回目	3436
4 回目	3556
5 回目	3504
標準偏差	118.51
定量下限	0.495ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.14 に示す。

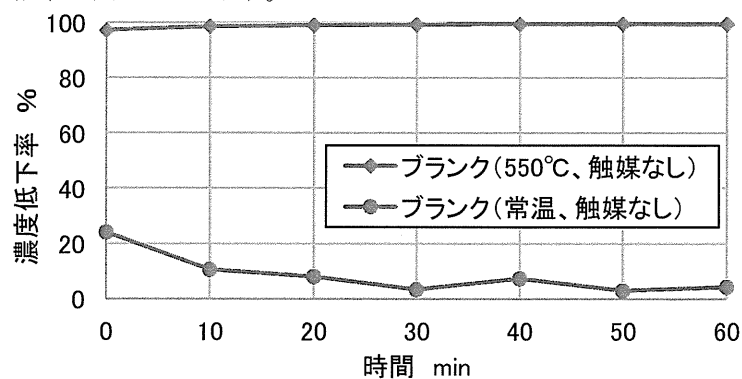


図 5.14 酢酸イソプロピルのブランク試験

図 5.14 から、装置からの漏れはほぼなかった。また、550℃においても熱分解があり、平均熱分解率は 98.95%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.15 に示す。

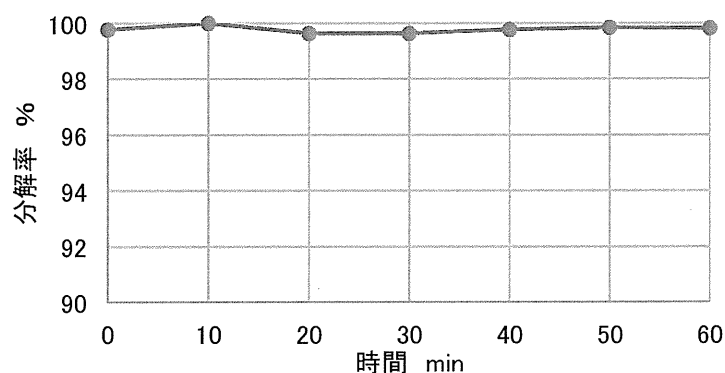


図 5.15 酢酸イソプロピルの分解実験

図 5.15 より、60 分間にわたって高い分解率が得られたことがわかり、平均分解率は 99.78% であった。

4.5 酢酸 n-プロピル

(1) 実験条件

酢酸 n-プロピルの管理濃度は 200ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 2000ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

酢酸 n-プロピルの検量線を図 5.16 に示す。

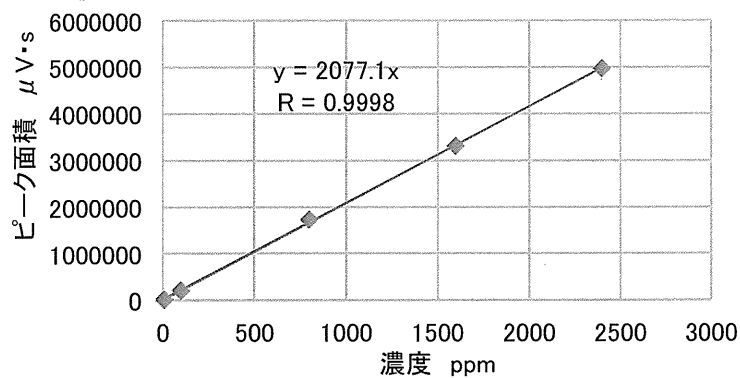


図 5.16 酢酸 n-プロピルの検量線

また検量線の最低濃度である 10ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.7 に示す。

表 5.7 10ppm におけるピークエリアと定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	20905
2 回目	21612
3 回目	21599
4 回目	21121
5 回目	21848
標準偏差	389.45
定量下限	1.87ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.17 に示す。

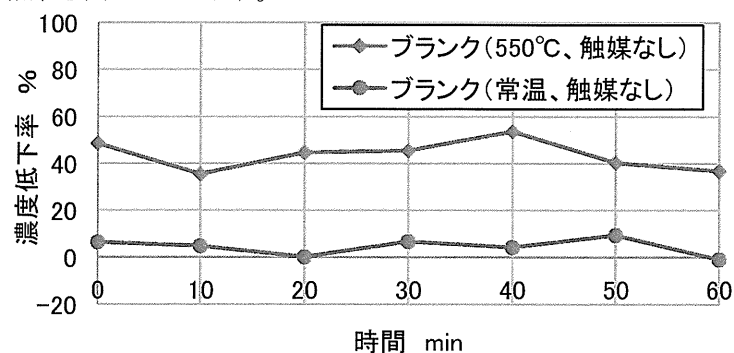


図 5.17 酢酸 n-プロピルのブランク試験

図 5.17 から、装置からの漏れはほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 43.57%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.18 に示す。

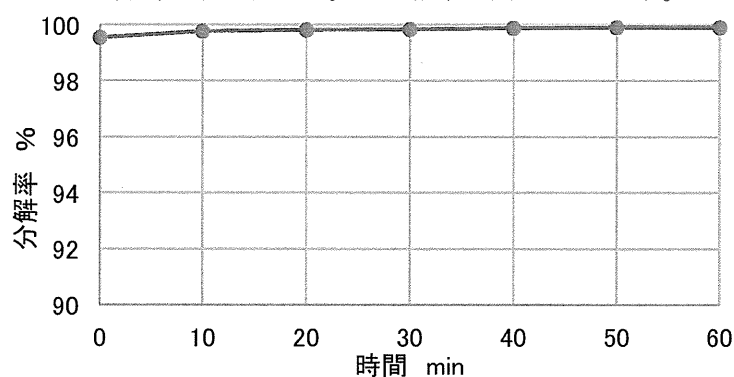


図 5.18 酢酸 n-プロピルの分解実験

図 5.18 より、60 分間にわたって高い分解率が得られ、平均分解率は 99.81%であった。

4.6 1-ブタノール

(1) 実験条件

1-ブタノールの管理濃度は 25ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 250ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

1-ブタノールの検量線を図 5.19 に示す。

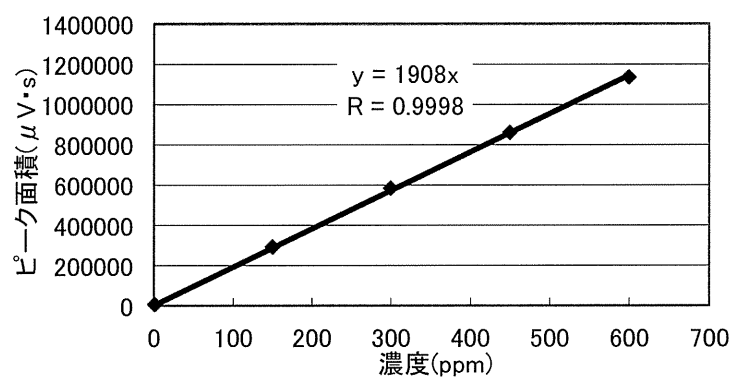


図 5.19 1-ブタノールの検量線

また検量線の最低濃度である 1ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.8 に示す。

表 5.8 1ppm におけるピーク面積と定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	5616
2 回目	5864
3 回目	5815
4 回目	5398
5 回目	5609
標準偏差	186.3
定量下限	0.976ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.20 に示す。

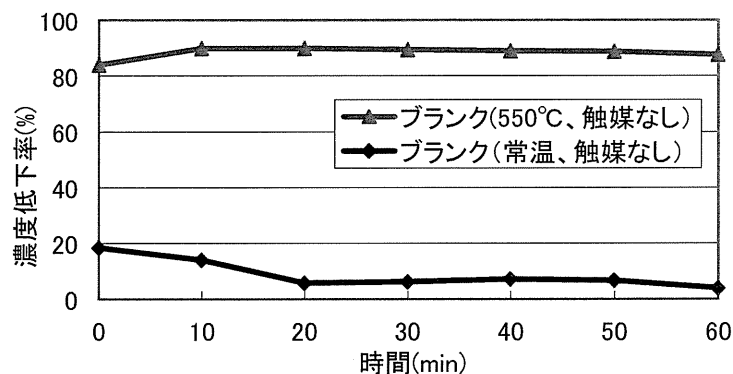


図 5.20 1-ブタノールのブランク試験

図 5.20 から、装置からの漏れはほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 88.39%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.21 に示す。

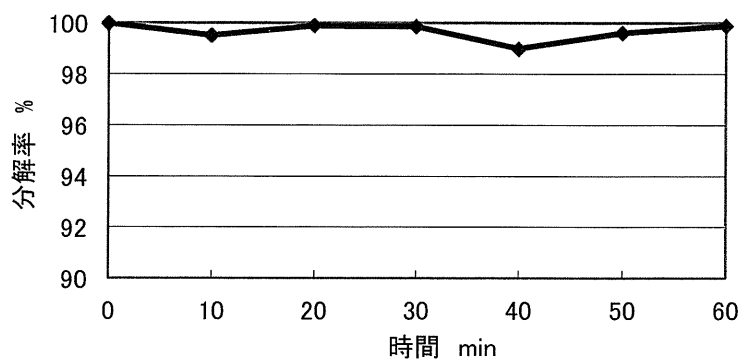


図 5.21 1-ブタノールの分解実験

図 5.21 より、60 分間にわたって高い分解率が得られ、平均分解率は 99.68% であった。

4.7 エチルエーテル

(1) 実験条件

エチルエーテルの管理濃度は 400ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 4000ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

エチルエーテルの検量線を図 5.22 に示す。

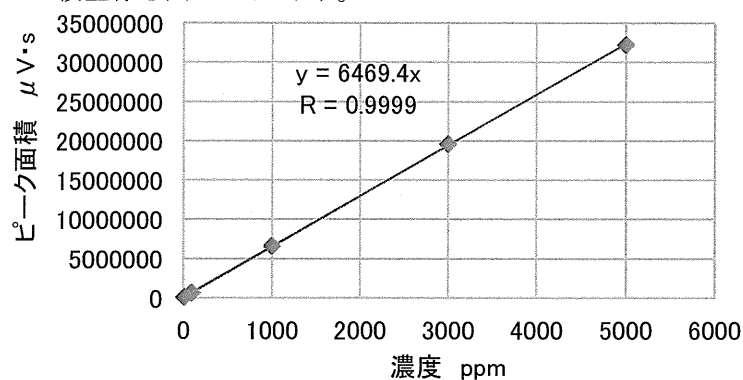


図 5.22 エチルエーテルの検量線

また検量線の最低濃度である 10ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.9 に示す。

表 5.9 10ppm におけるピークエリアと定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	71484
2 回目	71072
3 回目	71462
4 回目	71242
5 回目	71050
標準偏差	206.60
定量下限	0.319ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.23 に示す。

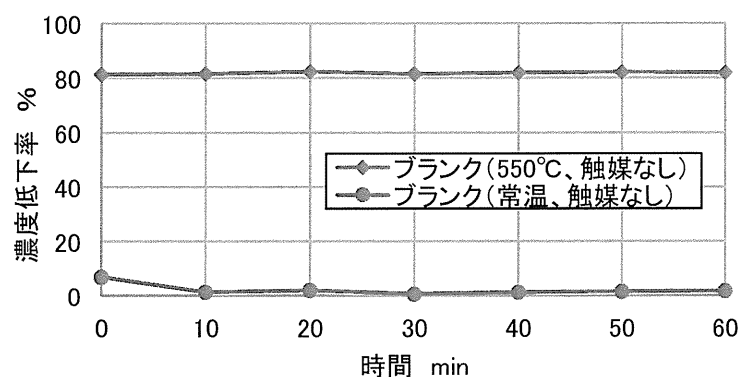


図 5.23 エチルエーテルのブランク試験

図 5.23 より、装置からの漏れはほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 81.86%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.24 に示す。

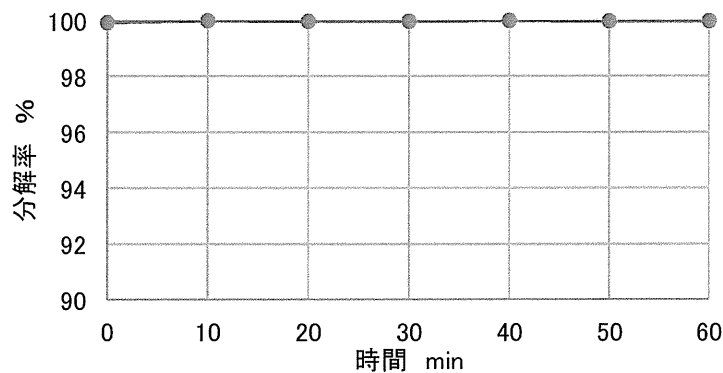


図 5.24 エチルエーテルの分解実験

図 5.24 より、エチルエーテルは 60 分間にわたり安定して高い分解率が得られ、平均分解率は 99.98%であった。

4.8 エチレングリコールモノエチルエーテル

(1) 実験条件

エチレングリコールモノエチルエーテルの管理濃度は 5ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 50ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

エチレングリコールモノエチルエーテルの検量線を図 5.25 に示す。

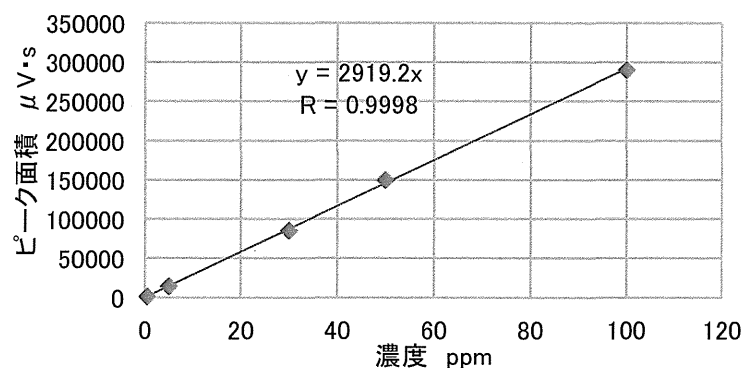


図 5.25 エチレングリコールモノエチルエーテルの検量線

また検量線の最低濃度である 0.5ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.10 に示す。

表 5.10 0.5ppm におけるピーク面積と定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	1003
2 回目	1028
3 回目	1072
4 回目	992
5 回目	974
標準偏差	37.96
定量下限	0.130ppm

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.26 に示す。

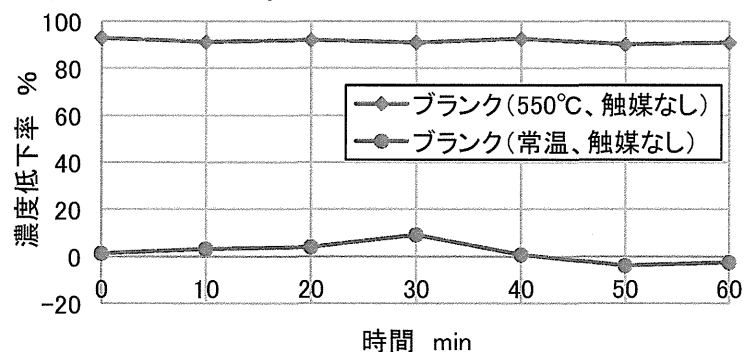


図 5.26 エチレングリコールモノエチルエーテルのブランク試験

図 5.26 より、装置からの漏れはほぼなかった。また、550℃においては熱分解があり、平均熱分解率は 91.60%であった。

(4) 分解実験

作製した触媒を用いて分解実験を行った。その結果を図 5.27 に示す。

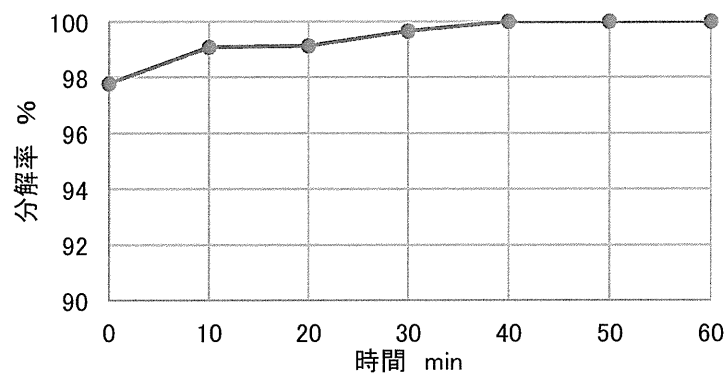


図 5.27 エチレングリコールモノエチルエーテルの分解実験

図 5.27 より、エチレングリコールモノエチルエーテルは 60 分間にわたって安定して高い分解率が得られ、平均分解率は 99.38% であった。

4.9 ホルムアルデヒド

(4) 検量線および定量下限確認試験

ホルムアルデヒドの検量線を図 5.29 に示す。

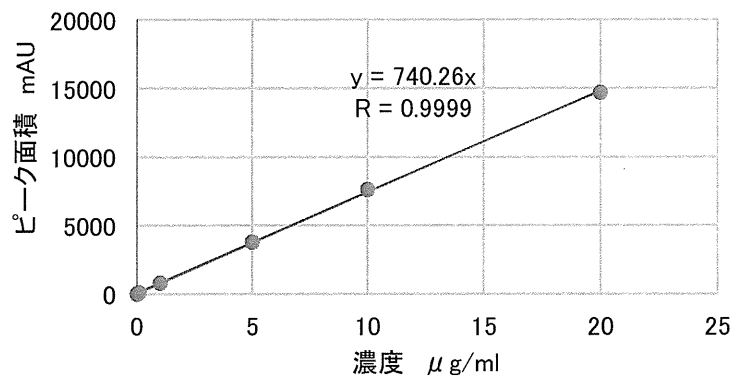


図 5.29 ホルムアルデヒド検量線

また検量線の最低濃度である $0.01\mu\text{g/ml}$ の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 5.11 に示す。

表 5.11 $0.01\mu\text{g/ml}$ におけるピーク面積と定量下限

	ピーク面積 (mAU)
1 回目	8.30771
2 回目	8.01456
3 回目	7.95462
4 回目	8.74352
5 回目	8.26531
標準偏差	0.3121
定量下限	$0.00422 \mu\text{g/ml}$

ここで、 $\mu\text{g/ml}$ を ppm に変換する際は式 (5.2) に示す式を用いた。

$$C = c \times 5 \times \frac{24.47}{30.03 \times Q} \quad (5.2)$$

C : 環境空气中的ホルムアルデヒドの濃度 (ppm)

c : 最終試料液中のホルムアルデヒドの濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

Q：吸引試料空気量(1)

(5) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.30 に示す。ブランク試験の実験時間は 60 分間とした。

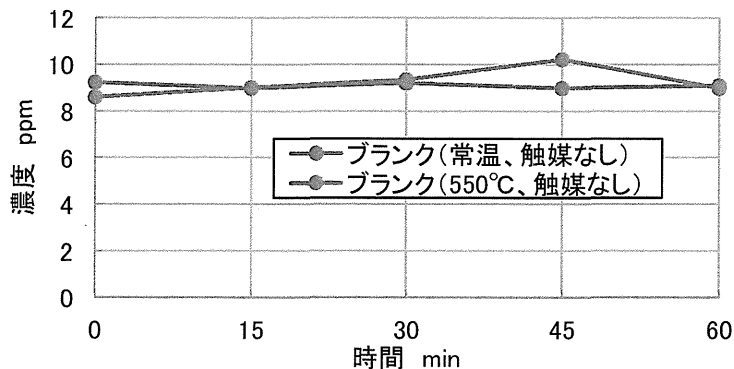


図 5.30 ホルムアルデヒドのブランク試験

図 5.30 より、装置からの漏れと 550℃における熱分解はほとんどなかった。なお、ブランク試験(常温、触媒なし)、ブランク試験(550℃、触媒なし)の初期濃度はそれぞれ 9.65ppm、9.17ppm で行った。

(6) 分解実験

作製した触媒を用いてまず、触媒量 8g、実験時間 60 分間で行った分解実験の結果を図 5.31 に示す。

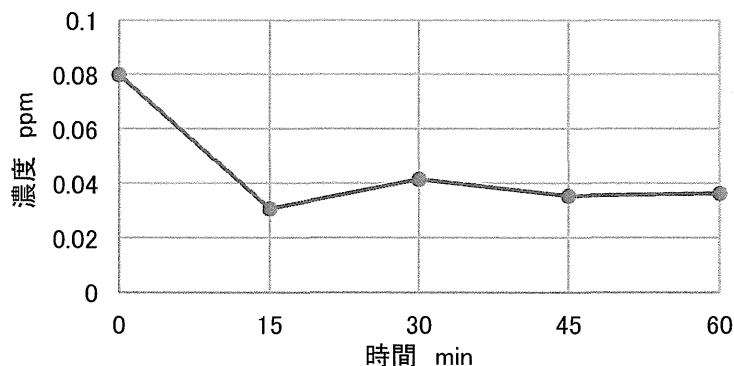


図 5.31 ホルムアルデヒドの分解実験（触媒量 8g、実験時間 60 分間）

図 5.31 より、ホルムアルデヒドを 0.01ppm 未満まで分解することができなかった。

そこで、分解性能を向上させるために触媒量を 12g に増やして分解実験を行った。実験時間は 60 分間とした。その結果を図 5.32 に示す。

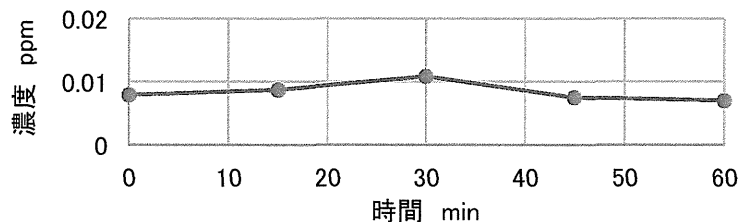


図 5.32 ホルムアルデヒドの分解実験（触媒量 12g、実験時間 60 分間）

図 5.32 から、ホルムアルデヒドを 0.01ppm 未満まで分解することができたため、触媒量 12g で 60 分間のホルムアルデヒド処理が十分に行えることを確認した。

続いて、実験時間を8時間に延長して分解実験を行った。その結果を図 5.33 に示す。

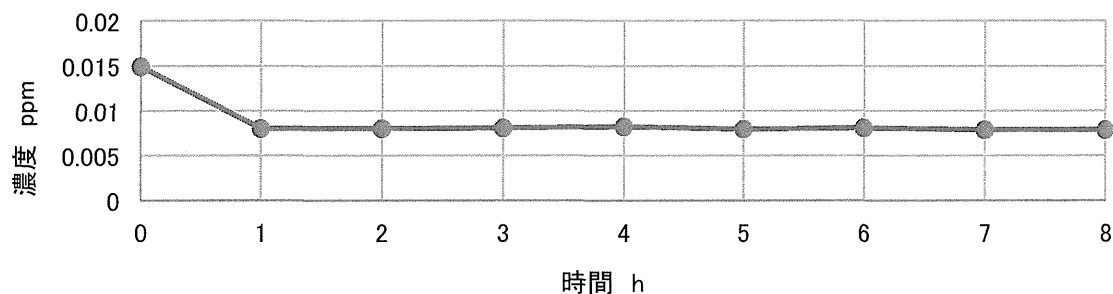


図 5.33 ホルムアルデヒドの分解実験 (触媒量 12g、実験時間 8 時間)

図 5.33 より、0.01ppm 未満までの分解を 8 時間達成していることがわかる。よって、触媒量が 12g であれば求める性能を満たすことができる。なお、実験開始時にホルムアルデヒド濃度が高かったのは、触媒の活性化が不十分なうちにサンプリングを開始してしまったためであると考えられる。

また、必要以上の触媒量を使用している可能性があったため、触媒量を 10g に減らして同様の実験を行った。その結果を図 5.34 に示す。

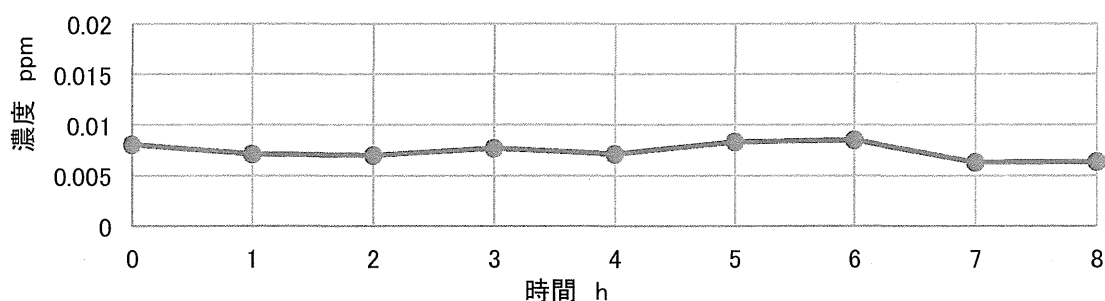


図 5.34 ホルムアルデヒドの分解実験
(触媒量 10g、実験時間 8 時間)

図 5.34 から、触媒量が 10g の条件でも、0.01ppm 未満までの分解と、8 時間の耐久性をもつことがわかった。また、触媒量 12g の条件との分解性能に大きな差異は見られなかった。

(7) 分解後ガスの定性分析

ホルムアルデヒド分解によって生じる副生物の有無を確認するために分解後ガスの定性分析を加熱脱着装置付 GC-MS を用いて行った。GC-MS の分析条件は表 3.5 に示した通りである。分解後ガスの捕集は Tenax TA を 150mg 充填したテナックス管に流量 200ml/min で 10 分間行った。

本研究では、触媒量が 8g と 10g の 2 つの条件で定性分析を行った。その結果をそれぞれ図 5.35、図 5.36 に示す。

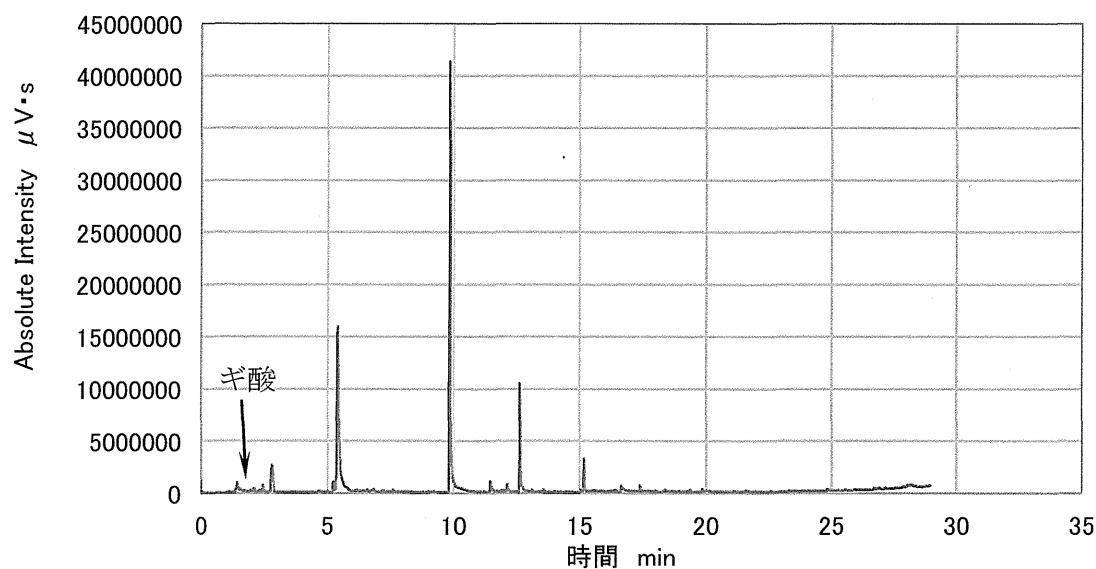


図 5.35 定性分析結果(触媒量 8g)

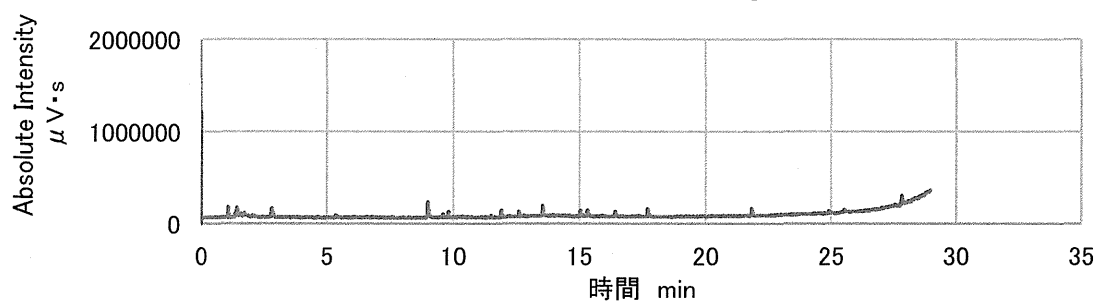


図 5.36 定性分析結果(触媒量 10g)

図 5.35 より、触媒量が 8g の条件では副生成物として微量のギ酸が確認された。また、図 5.36 に見られるピークはバックグラウンド中に含まれる成分であり、触媒量 10g の条件では、副生成物と考える物質は確認されなかった。

4. 10 クロロベンゼン

(1) 実験条件

クロロベンゼンの管理濃度は 10ppm なので、作製する試料ガス濃度を管理濃度の 10 倍の 100ppm とした。

(2) 検量線および定量下限確認実験

クロロベンゼンの検量線を図 5.37 に示す。

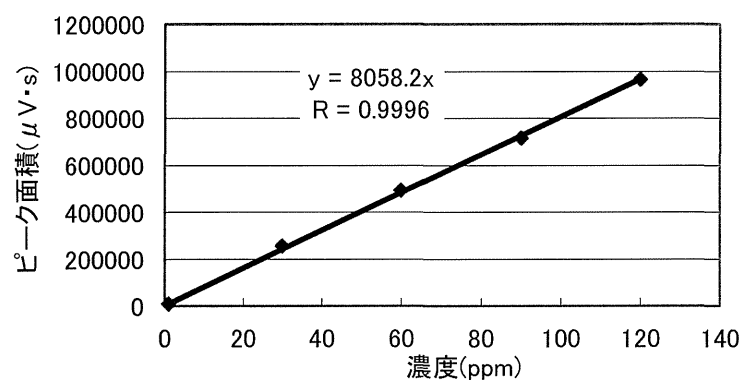


図 5.37 クロロベンゼンの検量線

また検量線の最低濃度である 1ppm の繰り返し分析の結果と、それに基づく定量下限の結果を表 6.5 に示す。

表 6.5 1ppm におけるピークエリアと定量下限

	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1 回目	7595
2 回目	8550
3 回目	6627
4 回目	7240
5 回目	7523
標準偏差	696.7
定量下限	0.865

(3) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 5.38 に示す。

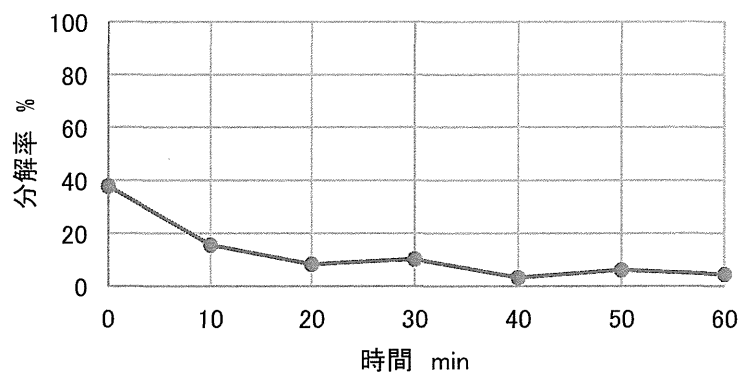


図 5.38 クロロベンゼンのブランク試験 (550°C、触媒なし)

装置からの漏れは他の物質同様ほぼ無く、また 550°C において熱分解があり、平均熱分解率は 12.28% であった。

(4) 分解実験および CO₂ 転化率測定

分解実験および CO₂ 転化率測定の結果を図 5.39 に示す。

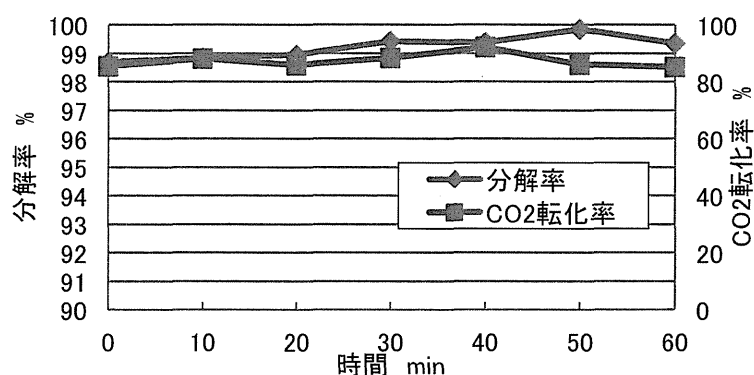


図 5.39 クロロベンゼンの分解実験および CO₂ 転化率測定

平均分解率は 99.21%と高く、平均 CO₂ 転化率は 87.31%と高かった。

(4) 分解後ガスの定性分析

分解後ガスの定性分析の結果を図 5.40 に示す。

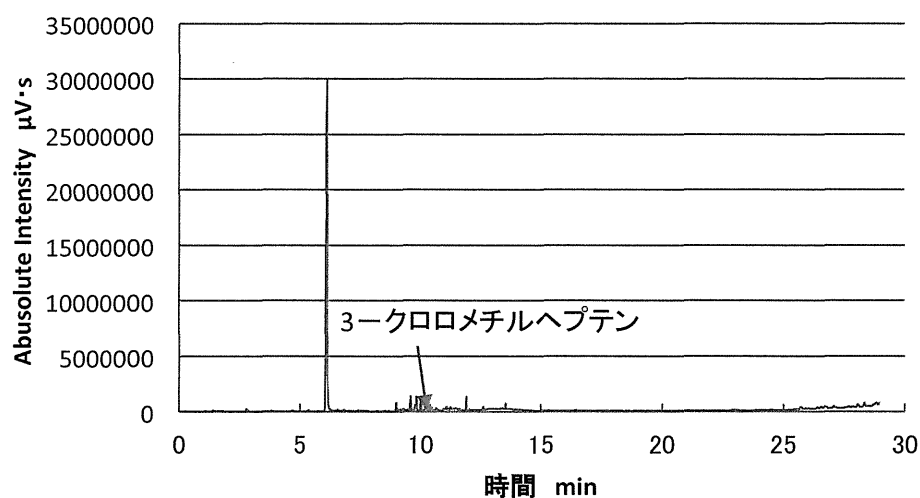


図 5.40 クロロベンゼンの分解後ガスの定性分析

図 5.40 より分解副生成物と考えられる物質として 3-クロロメチルヘプテンが確認された。よって図 5.39 の結果とあわせて、クロロベンゼンは完全分解していないと考えられる。

D. 考察

1. 米国における安全衛生保全技術・手法等

2. シリカゲル光触媒分解装置の装置設計

2.1 反応容器の設計

まず本実験の循環式実験装置内部において、ジクロロメタンの漏洩や吸着はなかったと考えられる。また光触媒への吸着試験ではともに吸着現象が飽和し、ジクロロメタンの残存率は6種類の反応容器間でほとんど変わらなかった。これに対し分解実験では、反応容器間で180分後の残存率や完全分解率が異なっていた。特に仕切り板を5枚に増やした場合、180分後の残存率は最も低く、完全分解率の高い値を示していた。このことより有機溶剤ガスとシリカゲル光触媒との接触効率を高める工夫は、吸着現象にはあまり影響しないが、分解現象には大きく影響することが考えられる。

これらは、シリカゲル光触媒の吸着速度と分解速度が大きく異なっていることが関係していると考えられる。分解速度は吸着速度に比べて非常に遅いと考えられる。そのため、分解現象においてはシリカゲル光触媒と有機溶剤ガスとの接触効率を高め、接触時間を増やす効果が分解性能に現れやすいと考えられる。

本実験結果より、有機溶剤ガスと光触媒との接触効率を高めるために、可能な限り多くの仕切り板を配した反応容器が有効と考えられた。

2.2 反応容器の接続方法の検討

まず容器吸着・漏洩試験結果より、今回の循環式実験装置の内部について直列接続、並列接続のどちらの実験条件においても、2つの対象物質の漏洩・吸着はほぼないと考えられる。

次に紫外線照射無しのジクロロメタン吸着実験においては、実験開始から30～60分後までは吸着現象が優位であるために急激に濃度低下したが、その後脱着も進んで濃度が上昇し、120～180分後には廃ウエス入れ容器内の有機溶剤濃度が平衡したと考えられる。さらにジクロロメタンの光触媒分解実験では、吸着試験より360分後の濃度低下量が多くなり、360分後の完全分解率の値も20%を超えていたことより、シリカゲル光触媒による分解現象が起きていたと考えられる。

反応容器の接続方法に関して、まずジクロロメタンについては、実験開始30～60分後までの濃度低下量は並列接続の方が直列接続よりも多く、吸着が飽和するまでの時間は並列

接続の方が直列接続よりも早かった。しかし360分後の濃度低下量および完全分解率はどちらも、直列接続の方が並列接続よりも高い値であった。またこれらはトルエンについてもほぼ同様であった。

これは、シリカゲル光触媒が処理する有機溶剤ガスの量が関係していると考えられる。今回の実験では2つの反応容器それぞれを通過する流量を1.0L/minに揃えたので、実験装置全体を循環するガス流量は、直列接続1.0L/minに対して並列接続では2倍の2.0L/minになっている。初期濃度はどちらも $250 \pm 10\%$ ppmとほとんど同じであるから、実験開始直後、単位時間にシリカゲル光触媒が処理する溶剂量は、直列接続よりも並列接続の方が多くなる。そのため、並列接続の方が吸着および脱着の現象が早く進行し、実験開始30～60分後における濃度低下量が多く、吸着現象の飽和も早くなったと考えられる。しかし、光触媒による分解は吸着よりも速度が遅く処理量も少ないため、吸着速度の小さい直列接続の方が結果として効率良く分解現象が進み、360分後の濃度低下量および完全分解率はともに、並列接続よりも高くなったと考えられる。

また分解対象物質に対する、シリカゲル光触媒の処理能力の違いに関しても検討する。まず360分後の濃度低下量についてはジクロロメタンよりトルエンの方が多かった。これよりシリカゲル光触媒には、ジクロロメタンよりトルエンの方が吸着されやすいと考えられる。またジクロロメタンに対しては、実験時間以内にどちらの接続方法においても、容器内の濃度を管理濃度50ppm未満まで低減できなかった。一方トルエンに対しては、実験開始後330分後に直列接続において、管理濃度20ppm未満まで低減できていた。ただし360分後の完全分解率は、ジクロロメタンの方がトルエンより高かったことより、光触媒によってジクロロメタンの方がトルエンよりも分解されやすいと考えられた。これらのような違いには各有機溶剤の構造の違いが関係していると考えられる。

以上より、反応容器を直列接続させる方法が処理効率の観点から適していると考えられた。ただし360分間の実験時間内に廃ウエス入れ容器内の濃度を管理濃度未満まで低減するには、さらに実験条件を検討する必要があると考えられた。

2.3 反応容器に充填するシリカゲル光触媒の種類を検討

実験条件②と実験条件③の実験条件では吸着現象は飽和しているが、実験条件①では飽和していないと考えられる。これは、反応容器 1 に充填した各シリカゲルが持つ特徴の違いに関係していると考えられる。実験条件①には A 型シリカゲルに分類される Q-3 が充填されている。そのため、低濃度時においても吸着現象が飽和することなく濃度減少が続いたと考えられる。一方、実験条件②と実験条件③には B 型シリカゲルに分類される Q-6、Q-15 が充填されている。そのため、低濃度時では吸着現象よりも脱着現象の方が優位に働き、濃度が平衡したと考えられる。

次に、実験条件①の実験開始 330 分後に、廃ウエス入れ容器内におけるジクロロメタンの濃度を管理濃度未満に低減することに成功した。また、360 分後の完全分解率は実験条件③において非常に高い値であった。これは、充填した各シリカゲル光触媒の Ti 担持率が関係していると考えられる。Q-15 は Q-6、Q-3 に比べて Ti 担持率が高い。そのため、Q-15 を充填している実験条件③の分解現象が優位に働き、完全分解率の値が高くなったと考えられる。

本実験結果より、Q-3 と Q-15 を充填する実験条件①が、濃度低下量の観点で最適であると考えられる。

3. シリカゲル光触媒分解装置を用いた各種有機溶剤の循環式処理

3.1 シリカゲル光触媒分解装置の性能評価

初期濃度が 250ppm の場合の、各分解対象物質に対する吸着および分解実験による 360 分後の値をまとめて表 3.1 に示す。また初期濃度 250ppm および 1000ppm の、イソプロピルアルコールに対する実験結果を表 3.15 に示す。

表 3.14 各分解対象物質に対する実験結果

分解対象物質	吸着試験	分解実験	
	濃度低下率	濃度低下率	完全分解率
イソプロピルアルコール	99.8%	100%	25.4%
トルエン	99.2%	100%	16.0%
m-キシレン	95.8%	98.1%	16.2%
トリクロロエチレン	87.0%	90.2%	20.2%
ノルマルヘキサン	89.3%	87.4%	19.7%
ジクロロメタン	78.9%	81.7%	17.2%

表 3.15 各初期濃度におけるイソプロピルアルコールに対する実験結果まとめ

初期濃度 ppm	吸着試験	分解実験	
	濃度低下率	濃度低下率	完全分解率
250	99.8%	100%	25.4%
1000	98.0%	99.6%	8.53%

表 3.14、3.15 より、トリクロロエチレンを除く 5 種類の分解対象物質に対しては、6 時間以内に廃ウエス入れ容器内の濃度を、管理濃度の 5 倍以上から管理濃度未満まで低減させることができた。また図 3.35 より、完全分解率の値も安定して増加していた。これらより、本研究で開発した光触媒分解装置は、印刷工場の廃ウエス入れ容器内の有機溶剤処理に有効と考えられる。

3.2 分解対象物質による比較

(1) 吸着性能

シリカゲルに対する各有機溶剤の、溶出順位¹⁾と吸着試験結果の関係を表 3.16 に示す。なお、溶出順位とは分離カラムに各有機溶剤を通気させた際に検出される順序のことである。シリカゲルに対する溶出順位が遅い有機溶剤は、シリカゲルに対する親和性が高い、すなわちシリカゲルに吸着しやすい物質であると考えられる。