

201425009B

厚生労働科学研究費補助金

労働安全衛生総合研究事業

作業実態に応じた効果的な

VOC発散防止・抑制方法に関する調査研究

平成25～26年度 総合研究報告書

研究代表者 米持 真一

平成27（2015）年 5月

## 目次

A. 研究目的	1
B. 研究方法	2
1. 英国における性能要件基準の導入	2
2. 米国における安全衛生保全技術・手法等	2
3. シリカゲル光触媒を用いた有機溶剤の分解に関する研究	4
3.1 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討	4
3.2 UV透過度測定試験	7
3.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討	8
3.4 吸着等温線の作成	10
3.5 レーザー顕微鏡による表面積測定	11
3.6 シリカゲル光触媒の性能評価	12
4. 光触媒分解装置の現場適用化に向けた検討	16
4.1 現場測定	16
4.2 高濃度有機溶剤処理実験	18
4.3 シリカゲル光触媒再生方法の検討	20
4.4 触媒充填方法の検討	22
4.5 光触媒分解装置の装置設計	24
4.6. 光触媒分解装置を用いた各種有機溶剤の循環式処理	30
5. 触媒燃焼法を用いた各種有機溶剤等の分解について	31
C. 研究結果	33
1. 英国における性能要件基準の導入	33
2. 米国における安全衛生保全技術・手法等について	33
3. シリカゲル光触媒を用いた有機溶剤の分解に関する研究	34
3.1 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討	34
3.2 UV透過度測定試験	36
3.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討	36
3.4 吸着等温線の作成	36
3.5 レーザー顕微鏡による表面積測定	37
3.6 シリカゲル光触媒の性能評価	38
4. 光触媒分解装置の現場適用化に向けた検討	42
4.1 現場測定	42
4.2 高濃度有機溶剤処理実験	42
4.3 シリカゲル光触媒再生方法の検討	43
4.4 触媒充填方法の検討	44
4.5 光触媒分解装置の装置設計	46
4.6 光触媒分解装置を用いた各種有機溶剤の循環式処理	59
5. 触媒燃焼法を用いた各種有機溶剤等の分解について	73
5.1 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン	73
5.2 酢酸ブチル	74
5.3 酢酸メチル	74
5.4 酢酸イソプロピル	75
5.5 酢酸n-プロピル	76
5.6 1-ブタノール	77
5.7 エチルエーテル	77
5.8 エチレングリコールモノエチルエーテル	78
5.9 ホルムアルデヒド	79
5.10 クロロベンゼン	83
D. 考察	85

1. 英国における性能要件基準の導入 .....	85
2. 米国における安全衛生保全技術・手法等 .....	85
3. シリカゲル光触媒を用いた有機溶剤の分解に関する研究 .....	86
3.1 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討 .....	86
3.2 UV透過度測定試験 .....	87
3.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討 .....	87
3.4 吸着等温線の作成 <sup>1)</sup> .....	87
3.5 レーザー顕微鏡による表面積測定 .....	88
3.6 シリカゲル光触媒の性能評価 .....	88
4. 光触媒分解装置の現場適用化へ向けた検討 .....	90
4.1 現場測定 .....	90
4.2 高濃度有機溶剤処理実験 .....	90
4.3 シリカゲル光触媒再生方法の検討 .....	90
4.4 触媒充填方法の検討 .....	91
4.5 光触媒分解装置の装置設計 .....	91
4.6 光触媒分解装置を用いた各種有機溶剤の循環式処理 .....	92
5. 触媒燃焼法を用いた各種有機溶剤等の分解 .....	95
5.1 有機溶剤の分解実験 .....	95
5.2 ホルムアルデヒドの分解実験 .....	96
5.3 塩素系有機溶剤の分解状況の確認 .....	96
E. 結論 .....	98
F. 健康危険情報 .....	100
G. 研究発表 .....	100
1. 研究論文等 .....	100
2. 研究発表 .....	100
H. 知的財産の出願・登録状況 .....	101

厚生労働科学研究費補助金（労働安全衛生総合研究事業）  
（総合）研究報告書

作業実態に応じた効果的なVOC発散防止・抑制方法に関する調査研究

研究代表者 米持 真一 埼玉県環境科学国際センター

研究要旨

『局所排気装置等以外の発散防止・抑制措置』の今後の効果的な導入と推進等に資するため、英国における性能要件基準と同様の制度の我が国への導入可能性について評価し、また米国における換気装置（Industrial Ventilation）等の性能要件等について整理した。また発散防止・抑制装置として、塗装・印刷現場等における、使用済みウエス入れ容器内や作業環境の有機溶剤を分解処理する装置について、現場に適用するための性能試験等を行った。

米持真一・埼玉県環境科学国際センター 大気環境担当・主任研究員

梅沢夏実・埼玉県環境科学国際センター 大気環境化学・担当部長

名古屋俊士・早稲田大学理工学術院・教授

村田 克・(公財)労働科学研究所・主任研究員

A. 研究目的

化学物質による労働災害を減少させるためには、事業者による危険性または有害性等の調査及びその結果に基づく、合理的な安全衛生対策が重要である。しかし、近年は、現場において取り扱われる化学物質の種類や工程が多様化・複雑化する中で、リスクに基づく合理的な化学物質管理を進めることの必要が高まっている。これを受け、一定の要件の下で、『局所排気装置等以外の発散防止・抑制装置の導入を可能とすること』等とする有機溶剤中毒予防規則等の一部を改正する省令（平成24年度厚生労働省令第71号）が平成24年4月に交付され、同年7月から施行された。

本研究課題では、我が国における本施策の今後の効果的な導入と推進に資するため、約40年前に性能要件基準を導入した英国における制度導入前、導入後の状況を調査し、我が国への導入可能性について評価し、また労働災害防止対策を先進的に進めてきた米国を例として、発散防止抑制法等を調査した。

また本研究課題では、独自に開発した酸化チタン光触媒材料を用いて、局所排気装置等以外の発散防止・抑制装置として、印刷・塗装現場における作業環境への応用について開発、検討を行った。すなわち、塗装・印刷工

場では一般に塗料や溶剤を拭き取る際にウエスを用いるが、多くの現場において使用済みのウエスは、廃棄用容器に入れられた後、大気解放状態のまま回収・廃棄まで放置されているのが現状と考えられ、ウエス入れ容器の内部は数千 ppmC の濃度に達していることもある。例え、蓋付きのウエス入れ容器を用いていたとしても、蓋の開け閉め時には内部の大量の揮発性有機化合物（VOC）が作業環境中へ放出されると考えられる。そこで、この使用済みウエス入れ容器に着目し、現場で使用されているウエス入れ容器を想定したモデル実験を行った。

さらにまた、各種有害物質を分解する有用な触媒としての検討を独自に進めていた、金属酸化物触媒として TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> 触媒を使用し、低温での処理及び装置の小型化が可能な、触媒燃焼法による工業用有機溶剤の分解の可能性について検討を試み、中小規模の工場に対しても導入が可能な有機溶剤に対する発散防止抑制装置の開発を目指した。すなわち、有機溶剤中毒予防規則等では有害物質の排気口は、屋外に設けなければならないことが定められている。しかし先述の法改正に基づいた発散防止抑制措置として、作業環境の有機溶剤を排気フード直下で分解処理することにより、この規定によらず排気口を屋内に設けることが可能になる。これによって空調エネルギーの節約や設備コストの抑制を期待されるが、このような措置に用いる処理装置として、金属酸化物触媒を用いた触媒燃焼法の応用を目指した。

## B. 研究方法

### 1. 英国における性能要件基準の導入

平成 25 年度は 11 月 19 日から 23 日の日程で、英国 Manchester へ出張し、11 月 20 日に Manchester 大学の Adrian A. Hirst 博士を訪問した。英国では、1972 年のローベンス報告に基づき、1974 年に労働安全衛生法を制定、その後、1988 年に有害物質に関する規則 COSHH (Control of Substances Hazardous to Health Regulations) が制定されたが、これらの制度ができるまでの経緯、運用上の課題、専門家の育成についてヒアリングを行った。

本法制定以前は、英国でも細部にわたる法令に基づく監督指導の強化によって労働安全を確保していたが、本法制定後は、各作業現場における自発的な参加による方式へと変わった。自主的な基準は、業界や事業者が個々に作成し、これを安全衛生委員会が個別に認証した実施準則(Code of practice)に基づいて実施されるのが特徴であり、これらについてのヒアリングも行った。

翌 11 月 21 日には、安全衛生研究所 (Health and safety laboratory, HSL) の John Saunders 氏を訪問した。HSL は労働衛生に関する専門家育成、事故調査と原因究明、作業環境モニタリング、リスクアセスメント、現場における有害物質低減手法の検討などを実施しているため、これらについてヒアリングを行った。また、同時に関連する文献の調査も実施した。更に、研究施設の見学を行うことで、現在進行中の研究についても説明を受けた。

いずれも訪問者は、主任研究者の米持真一ほか、共同研究者の村田 克および梅澤夏実、通訳/コーディネーターの佐治京子の 4 名である。

なお、局所排気装置を効果的に利用している作業場へ訪問し、英国で用いられている局所排気装置の実態調査についても希望したが、これについては実現されなかった。また本来訪問予定であった別の研究者から渡英 1 週間前ごろにキャンセルの申し出があり、急遽、別に訪問先を再設定しなくてはならず、準備など不十分のまま訪問せざるをえなかった。

#### (1) マンチェスター大学

日時：2013 年 11 月 20 日午後 2 時～4 時

場所：マンチェスター大学内、Dr. Hirst のオフィスにて

Ellen Wilkindon Building, University of Manchester, Manchester, UK

対象者：エイドリアン・ハースト博士 (医学部労働環境衛生センター 上級教員)  
Dr. Adrian A. Hirst, Senior Teaching Fellow in Occupational hygiene,  
School of Medicine, Center for Occupational and Environmental Health

#### (2) 英国安全衛生研究所

日時：2013 年 11 月 21 日午後 1 時～3 時

場所：英国安全衛生研究所 (ダービーシャー州バクストン)

the Health and Safety Laboratory, Buxton, Derbyshire, UK

対象者：ティム・ロフ氏 (労働衛生ユニット ユニットマネージャー)、  
ジョン・サンダース氏 (労働衛生ユニット 主任科学者)、  
ヘレン・チャンバーズ氏 (労働衛生ユニット、労働衛生士)

Mr. Tim Roff, Head of Occupational Hygiene Unit;

Dr. John Saunders, Principal Scientist, Occupational Hygiene Unit;

Ms. Helen Chambers, Occupational Hygienist, Occupational Hygiene Unit

### 2. 米国における安全衛生保全技術・手法等

平成 26 年 5 月 30 日から 6 月 6 日にかけて、米国 Texas 州 San Antonio へ出張 (村田) し、同年 5 月 31 日から 6 月 5 日に同地で行われた、American Industrial Hygiene Conference & Exposition (AIHce: 米国産業衛生会議及び展示会) への参加を通して、米国において用いられている産業換気 (Industrial Ventilation) 技術等について、学会会場における最新の研究報告や、展示会場における技術情報などの収集を行った。

American Industrial Hygiene Conference & Exposition

主催：AIHA (American Industrial Hygiene Association: 米国産業衛生協会) と ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) の共催

期間：2014 年 5 月 31 日～6 月 5 日

場所：Henry B. Gonzalez Convention Center

(HBGCC)  
200 East Market Street  
San Antonio, TX 78205

また、平成 27 年 1 月 5 日から 10 日にかけて、オハイオ州シンシナティおよびペンシルバニア州ピッツバーグの NIOSH（米国労働安全衛生研究所）を訪問（米持、梅沢、村田）し、専門家へのヒアリングや実験施設等の見学を行い、米国の安全衛生保全技術・手法等の実情について種々の情報を得た。

### 3. シリカゲル光触媒を用いた有機溶剤の分解に関する研究

有機溶剤の効果的な処理方法として、有機溶剤を燃焼し無害化する燃焼法が主流であるが、処理装置が大規模になりやすい、環境負荷が大きいなどの問題がある。もうひとつの処理方法として、活性炭による吸着法があるが、高除去率ではあるが、あくまで吸着であり分解はしていない点に加え、吸着能力にも限度があり、活性炭の再利用が必要になるといった問題がある。

そこで注目したのが、光触媒の酸化力を用いた分解法である。光触媒分解は、光（紫外線）の照射により、有機物を安全かつ容易に二酸化炭素と水に完全分解する性質を有する。燃焼法や吸着法に比べると分解速度は遅いが、常温常圧で分解を進めることが出来、時間をかければ環境負荷をかけずに完全分解できる特性を有しているため、高処理量でない現場や、より簡便で小型な装置が求められる現場では、光触媒分解法を用いることができるのではないかと考える。最終的には、光触媒を用い、密閉空間を循環させて有機溶剤濃度を低減させるようなシステムの構築を目指したい。例えば、現在社会問題となっている胆管がんを発生させた印刷工場における有機溶剤の作業環境への拡散防止である。つまり、印刷作業時、印刷機に付着する有機溶剤の除去に用いるウエス（布）が、使用后、ウエス容器に捨てられるが、ウエス容器に拡散防止対策が施されていないので、ウエス容器から有機溶剤が拡散することへの対策である。

光触媒の研究は、これまで粒状、繊維状、格子状光触媒など、様々な形状の光触媒材料の作製を行ってきた。本研究では、光触媒の課題である、処理効率の低さを改善すべく、吸着剤としても使用されるシリカゲルに光触媒を担持させ、吸着と分解の2つの機能を併せ持った「シリカゲル光触媒」の開発を行った。また、シリカゲル光触媒の基礎特性の解明や、ウエス入れ容器に接続することを想定した循環式分解実験による性能評価を行ったので、併せて報告する。

#### 3.1 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討

光触媒として知られる  $\text{TiO}_2$  は粉末状物質であることから、取り扱いや回収が難しいといった欠点がある。また、光触媒反応は表面反応であるので、光触媒材料の作製で

は大きな表面積を保持しつつ、取り扱いやすい基板に  $\text{TiO}_2$  を固定することが必要不可欠である。そこで、本研究では、基材としてシリカゲルを用い、 $\text{TiO}_2$  光触媒のコーティングを行った。

コーティング方法としては、ゾルーゲル法を用いたが、チタンアルコキシドに触媒、溶媒を加えた方法（ゾルーゲル法）と、Q-3、Q-6 のシリカゲル基材へのコーティングに適用されたチタンアルコキシドのみを用いた方法（簡易ゾルーゲル法）のどちらが Q-50 のコーティングに適しているかを決定するとともに、シリカゲル光触媒の評価方法を確立することを目的としている。

また、コーティングを施していないシリカゲル基材の吸着試験の結果と比較し、コーティングによる吸着力の変化の調査も併せて行った。

#### (1) 光触媒の作製

##### 1) 基材について

シリカゲル光触媒の作製に用いた基材は、富士シリシア化学株式会社製の、細孔径が 50nm のシリカゲル (CARiACT Q-50) である。本研究において Q-50 を選択した理由としては、耐水強度が高く、ゾルの含浸でも割れないこと、熱的に安定で焼成ができること、触媒の担持に適していること等である。使用したシリカゲル基材の条件を表 4.1 に、またその外観を図 2.1 に示す。

表 2.1 シリカゲル基材の条件

平均細孔径 nm	50
細孔容積 mL/g	1.0
表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	80
粒径 mm	1.70~4.00

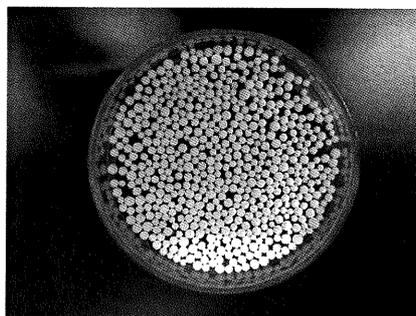


図 2.1 シリカゲル基材の外観

2) 薄膜について<sup>1)2)3)</sup>

薄膜の作製方法は、薄膜形成に直接関与する原料の形態、つまり気体、液体、固体に従ってそれぞれ気相法、液相法、固相法に大別され、とりわけ気相法は実用的にも広範囲に用いられる。しかし、光触媒にお

ける薄膜作製では、融点の比較的低い基板へのコーティングが求められるほか、操作や装置が簡便であることが求められるため、本研究では液相法の1つで低温合成が可能なゾルーゲル法を用いた。表 2.2 に薄膜の作製法を示す。

表 2.2 薄膜の作製法

方法	原料気体の性質	薄膜作製法
気相法	PVD	真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング
	CVD	熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD
液相法		ゾルーゲル法、めっき法、塗布法
固相法		LB 法、再結晶法

(2) 実験方法

ゾルーゲル法、簡易ゾルーゲル法を用い、シリカゲル光触媒を作製し、性能評価を行った。まず、図 2.2 に示すように、ディップコーティング法により、基材であるシリカゲルにゾルのコーティングを行い、焼成、放冷を経て、シリカゲル光触媒を作製する。その後、分解実験により分解性能を評価する。

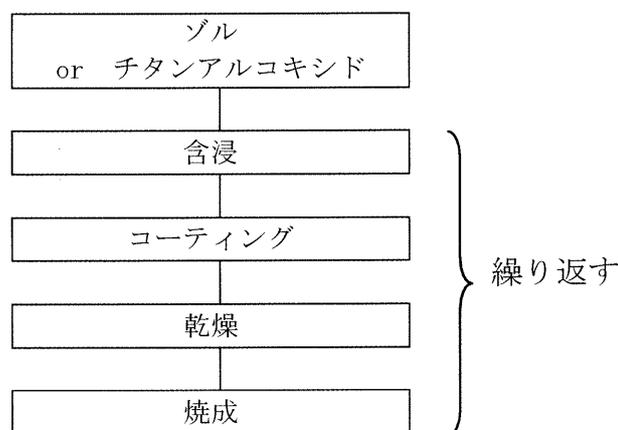


図 2.2 シリカゲル光触媒作製の流れ

1) ゾルの調製

ゾルーゲル法の出発溶液であるゾルを以下の手順で作製した。作製の流れを図 2.3 に示す。

- ①チタニウムテトライソプロポキシド  $Ti(OC_3H_7)_4$  をホールピペット、メスピペットを用いてトールビーカーに分取し、スターラーを用いて攪拌する。そこに半量のエタノール  $C_2H_5OH$  を、ビュレットを用いて 15 分間で滴下する。
- ②残りの半量の  $C_2H_5OH$  に触媒としての塩酸  $HCl$  と加水分解に用いる水  $H_2O$  を加え、ガラス棒で攪拌して混合溶液とす

る。

- ③②で調製した溶液を、スターラーを用いて氷浴中で攪拌する。これに②で調製した混合溶液を、ビュレットを用いて 60 分間で滴下する。

- ④調製した溶液をスターラーで 24 時間攪拌する。

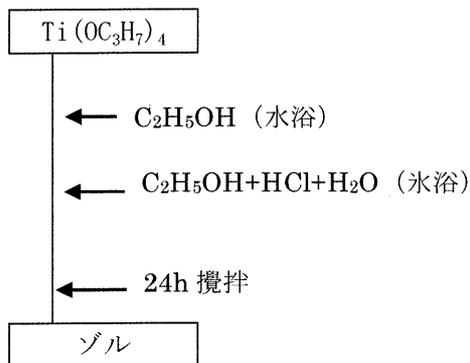


図 2.3 ゼルの調製

## 2) ゼルのコーティング

1) で調製したゾルの中に、一度攪拌をとめてシリカゲルを 1 時間いれて含浸させ、ディップコーティング法でコーティングした。2 回以上のコーティングを行う場合は、コーティングから放冷までの操作を繰り返す。また、コーティング後は室温で 10 分間乾燥させ、電気炉で焼成する。

## 3) トルエン吸着実験 (バッチ式)

バッチ式トルエン吸着実験の手順を以下に示す。なお、作製したシリカゲル光触媒と併せて、シリカゲル基材を用いた実験も行った。

- ①パーミエーターからトルエンを発生させ、バッチ式反応容器に約 10 分通気させる。
- ②バッチ式反応容器のふたを開け、すぐさまシリカゲル光触媒を充填する。
- ③反応容器の両端のふたを閉めて密閉する。
- ④すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を 0 分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。
- ⑤ブラックライトのスイッチを入れる。
- ⑥測定時間ごとにガスを採取し、60 分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。

## (3) 実験条件

分解実験の条件、GC-2010 の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.3~2.5 に示す。

なお、ブランク試験である容器吸着・漏洩試験では②を、UV 耐性試験では⑤を省いて実験を行う。

## 4) トルエン分解実験 (バッチ式)

トルエン分解実験では、トルエン吸着の前処理を行った後に分解実験を行うことで、分解の性能のみを評価することとした。

- ①パーミエーターからトルエンを発生させ、シリカゲル光触媒を充填したバッチ式反応容器に約 24 時間通気させる。
- ②反応容器の両端のふたを閉めて密閉する。
- ③すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を 0 分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。
- ④測定時間ごとにガスを採取し、60 分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。(吸着ブランク試験)
- ⑤④で、濃度低下が見られないことを確認した後、ブラックライトのスイッチを入れる。
- ⑥すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を 0 分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。
- ⑦測定時間ごとにガスを採取し、60 分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。(分解実験)

バッチ式分解実験の概要図を図 2.4 に示す。

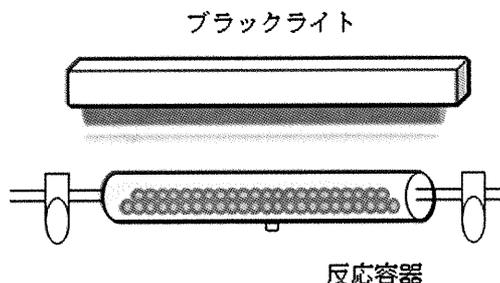


図 2.4 バッチ式分解実験概要図

表 2.3 分解実験の条件

トルエン初期濃度	100 ppm
UV 強度	1.66 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.4 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150°C
試料導入部温度	180°C
検出器温度	180°C

表 2.5 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

(4) 評価方法

ブランク試験、吸着試験、分解実験の結果考察においては、トルエンの濃度変化を示すために、トルエン残存率(%)を用いた。この値を算出する方法を式(2.1)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのトルエン濃度}}{\text{トルエン初期濃度}} \times 100 \quad (2.1)$$

(5) トルエン検量線の作成

検量線作成に用いた濃度とピーク面積の関係を表 2.6 に示す。また、トルエンの検量線を図 2.5、定量下限を表 2.7 に示す。

表 2.6 トルエン濃度とピーク面積の関係

濃度 ppm	ピーク面積 μV・s
1	1200.3
10	10804.0
50	45670.9
100	93491.4
200	185896.3
400	375037.9
600	560019.4

表 2.7 トルエン定量下限算出結果

回数	ピーク面積 μV・s
1	1200.3
2	1221.4
3	1231.1
4	1258.2
5	1278.3
標準偏差 (σ)	30.7
定量下限濃度	0.329 ppm

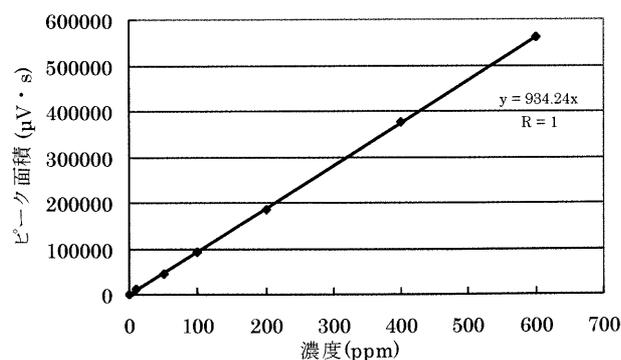


図 2.5 トルエン検量線

3.2 UV 透過度測定試験

(1) 実験目的

簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル

光触媒は、トルエンを分解することができず、その原因としてすすの付着による紫外線透過率の低下が考えられた。そこで、UV

透過度を測定し、簡易ゾルーゲル法を用いた場合の光触媒活性低下の原因を特定することを目的としている。

#### (2) 実験方法

図 2.12 のように、ゾルーゲル法及び簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒、そして比較のためにコーティングを施していないシリカゲル基材、ガラスビーズを基材とした粒状光触媒の 4 試料をそれぞれ、シャーレ上にピンセットで単層になるようにしきつめ、シャーレの下部で、UV 強度測定器を用いて紫外線の強度を測定した。

なお、ブランクとして、シャーレのみを置いた場合も測定を行った。

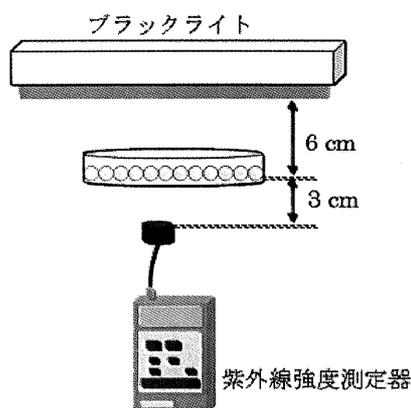


図 2.12 紫外線透過度測定方法

表 2.9 分解実験の条件

アセトン初期濃度	1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.66 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.11 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

### 3.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討

#### (1) 実験目的

循環式分解実験によりシリカゲル光触媒の性能評価を行う際、トルエン濃度のみの測定では、吸着現象と分解現象を区別できないという問題が生じた。

そこで、分解の度合いを表す評価項目として、二酸化炭素濃度の測定を導入し、これらを 2 つの現象を区別できるかどうかを調査した。

なお、分解対象物質としては、吸着が多くなると予想されるアセトンを用いて実験を行った。

#### (2) 実験方法

実験方法は、2.2.3(2)と同様である。ただし、ガスの採取は 2 回行い、GC-2010 で有機溶剤濃度を、GC-2014 で二酸化炭素濃度を測定する。

#### (3) 実験条件

分解実験の条件、GC-2010、GC-2014 の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.9~2.12 に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度 (500 ppm) の 2 倍の 1000 ppm とした。

表 2.10 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

表 2.12 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

#### (4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、アセトンの濃度変化を示すアセトン残存率(%)、分解の度合いを示す CO<sub>2</sub> 転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法をそれぞれ式(2.2)、(2.3)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのアセトン濃度}}{\text{アセトン初期濃度}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{CO}_2\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2\text{実測値}}{\text{CO}_2\text{理論値}} \times 100 \quad (2.3)$$

ただし、CO<sub>2</sub>理論値は、気相中で減少したアセトンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.4)で算出することとする。

$$\text{CO}_2\text{理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 3 \quad (2.4)$$

(5) アセトン検量線の作成

検量線作成に用いた濃度とピーク面積の関係を表 2.13 に示す。また、トルエンの検量線を図 2.14、定量下限を表 2.14 に示す。

表 2.13 アセトン濃度とピーク面積の関係

濃度 ppm	ピーク面積 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$
10	4065.3
100	37986.5
500	200437.4
1000	402075.2
1500	605258.6

表 2.14 アセトン定量下限算出結果

回数	ピーク面積 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$
1	3927.0
2	4008.5
3	4065.3
4	4281.1
5	4399.9
標準偏差 ( $\sigma$ )	197.3
定量下限濃度	4.90 ppm

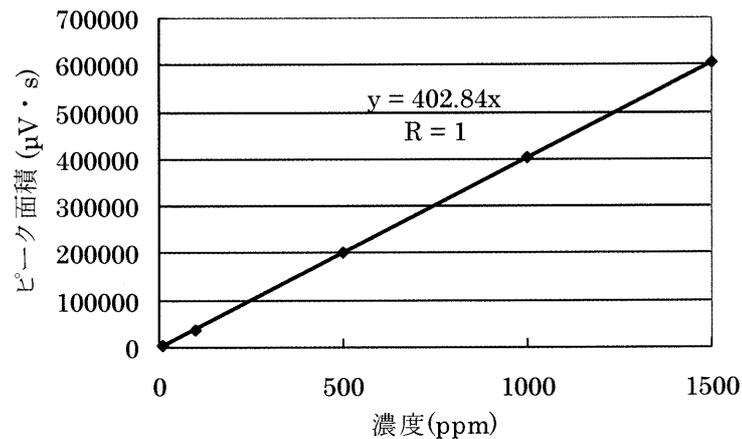


図 2.14 アセトン検量線

### 3.4 吸着等温線の作成

#### (1) 実験目的

シリカゲル光触媒は、シリカゲルの吸着力と光触媒の分解力をあわせもつ触媒であり、吸着形態を把握することは、シリカゲル光触媒の性能を調査していく上で重要である。例えば、図 2.18(a)のように単層吸着である場合と(b)のように多層吸着である場合とでは、接触効率は分解反応の進みやすさに差異が生じる可能性がある。

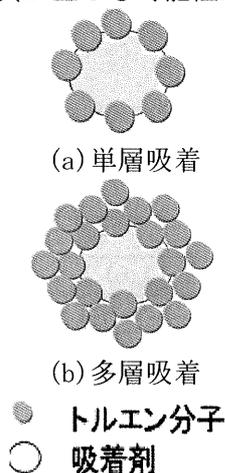


図 2.18 吸着形態の模式図

吸着の形態の種類は、吸着剤と吸着質の組み合わせによって変わり、光触媒をコーティングすることで吸着形態の種類も変わりうる可能性がある。

そこで、シリカゲル基材、及びシリカゲル光触媒の吸着等温線を作成し、吸着形態の種類を調査した。

#### (2) 実験方法

吸着等温線作成の手順を以下に示す。吸着等温線作成実験の概要図を図 2.19 に示す。

- ①パーミエーターからトルエンを発生させ、テドラーバッグにためる。この時のテドラーバッグ内のトルエン濃度を初期濃度とする。
- ②シリカゲル（あるいはシリカゲル光触媒）を真空捕集瓶に入れ、吸引ポンプで真空にする。
- ③テドラーバッグと真空捕集瓶を接続し、真空捕集瓶のコックを開け、ガスを内部にためる。

- ④3 時間後、真空捕集瓶下部のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。

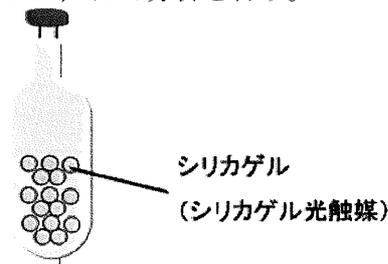


図 2.19 吸着等温線作成実験概要図

(3) 実験条件

GC-2010 の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.15、2.16 に示す。

表 2.15 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

表 2.16 シリカゲル光触媒の条件

コーティング回数	2回
UV 前処理時間	24 時間

なお、シリカゲル基材及びシリカゲル光触媒の重量は、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0、7.0 の 8 条件で実験を行う。

(4) 評価方法

吸着量の計算は式(2.6)を用いて算出した。

$$W = \frac{PV(C_0 - C) \times 10^{-3}}{RTW_0} \quad (2.5)$$

なお、定数・変数の値を表 2.24 に示す。

表 2.24 定数・変数の値

表記	内容	単位	値
W	吸着量	mmol/g-silica	式(2.6)より算出
W <sub>0</sub>	シリカゲル重量	g-silica	0~7
C <sub>0</sub>	平衡濃度	ppm	200
C	平衡濃度	ppm	計測値
P	空気の圧力	Pa	1.013×10 <sup>5</sup>
V	空気の体積	m <sup>3</sup>	1.0

吸着形態の評価では、平衡濃度を横軸に、式(2.6)で算出した吸着量 W を縦軸にとり、吸着等温線を作成する。

3.5 レーザ顕微鏡による表面積測定

(1) 実験目的

2.2.1、2.2.5 の実験より、光触媒のコーティングにより有機溶剤の吸着性能が下がっているという結果が得られ、その原因としてシリカゲル表面上に生成される二酸化チタン粒子により、活性サイトであるシラノール基が減少し、吸着力が下がったのではないかと考えた。そこで、光触媒コーティングによりシリカゲルの表面積が変化しているかどうかの調査を行った。

(2) 実験方法

レーザー顕微鏡を用い、コーティングを施していないシリカゲル基材と、シリカゲル光触媒を、それぞれ 5 試料ずつレーザー顕微鏡を用いて測定及び表面積の解析、3D 画像解析を行う。

(3) 実験条件

実験を行った測定倍率での測定条件を表 2.25 に示す。

表 2.25 測定条件

対物レンズ		×150
15 インチモニター上の倍率		約 3000 倍
観察測定範囲	横	90 μm
	縦	67 μm
作動距離		0.2 μm
開口数 (N.A.)		0.95
高さ測定	測定範囲	7 mm
	表示分解能	0.01 μm
幅測定	表示分解能	0.01 μm
	水平解像度	0.14 μm
試料最大高さ		28 mm
ピッチ		0.01 μm
1 視野での測定時間		約 5 分

参考文献

1) 橋本和仁、藤島昭：酸化チタン光触媒の研究動向 1991-1997、シーエムシー出版、2005  
 2) <http://www.jpo.go.jp/shiryuu/pdf/gidou-houkoku/hakumaku.pdf>：特許庁  
 3) [http://www.jpo.go.jp/shiryuu/s\\_sonota/map/kagaku16/4/4-3.htm](http://www.jpo.go.jp/shiryuu/s_sonota/map/kagaku16/4/4-3.htm)：特許庁

4) 作花済夫：ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社、1988  
 5) 作花済夫：ゾルーゲル法の応用、アグネ承風社、1987  
 6) 藤嶋昭：実力養成化学スクール 光触媒、丸善株式会社、2005  
 7) 橋本和仁、坂井伸行、入江寛、高見和之、砂田香矢乃：光触媒応用技術、東京図書株式会社、2007  
 8) 近藤精一、石川達雄、阿部郁夫：吸着の科学、1995

3.6 シリカゲル光触媒の性能評価

3.6.1 アセトン処理実験

(1) 実験目的

2.2 では、シリカゲル光触媒の作製方法、評価方法を決定した。これらに基づき、シリカゲル光触媒が実際に有機溶剤を処理できるかどうかを調査するとともに、その反応機構を明らかにするため、実際に処理実験を行った。

本実験では、有機溶剤の中でも、使用頻度が高く、光触媒による分解が達成しやすいとされるアセトンを選定して処理実験を行った。

(2) 実験方法

循環式アセトン処理実験の手順を以下に示す。

- ①パーミエーターからアセトンを発生させテドラーバッグ内にためる。
- ②循環式反応容器に乾燥前処理を施したシリ

カゲル光触媒を充填する。

③テドラーバッグ、循環式反応容器、ポンプを接続し、ポンプのスイッチを入れる。

④UVランプのスイッチを入れる。

⑤すぐさまテドラーバッグの出口チューブにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを2回、0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ(GC-2010、GC-2014)にて分析を行う。このときの測定時間を0分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。

④測定時間ごとにガスを採取し、360分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。

なお、ブランク試験である容器吸着・漏洩試験では②を省いて実験を行う。

循環式分解実験の概要図を図 2.23 に示す。

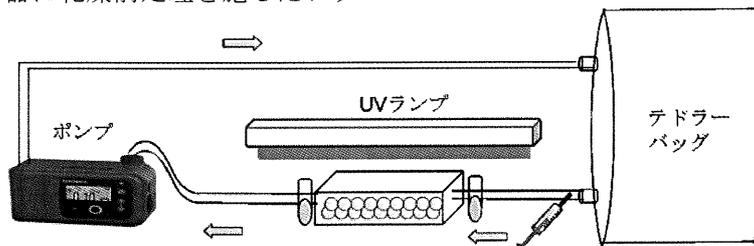


図 2.23 循環式分解実験の概要図

(3) 実験条件

分解実験の条件、シリカゲル光触媒の条件、GC-2010、GC-2014の実験条件をそれぞれ表 2.27 ~ 2.30 に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度(500 ppm)の2倍の1000 ppmとした。

表 2.27 分解実験の条件

アセトン初期濃度	1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.28 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

表 2.29 GC-2010 の実験条件

表 2.30 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

#### (4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、アセトンの濃度変化を示すアセトン残存率(%)、分解の度合いを示すCO<sub>2</sub>転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法を式(2.7)、(2.8)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのアセトン濃度}}{\text{アセトン初期濃度}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$\text{CO}_2\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2\text{実測値}}{\text{CO}_2\text{理論値}} \times 100 \quad (2.8)$$

ただし、CO<sub>2</sub>理論値は、気相中で減少したアセトンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.9)で算出することとする。

$$\text{CO}_2\text{理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 3 \quad (2.9)$$

### 3.6.2 トルエン処理実験

#### (1) 実験目的

アセトン処理実験を行った結果、6時間以内に管理濃度ラインを達成することができ、なおかつ高い完全分解率を示していた。そこで、作業場において最も多く使用される有機溶剤の一つであるトルエンを用いて処理実験を行い、シリカゲル光触媒が十分な除去性能を持っているか、さらに、アセトンの結果と比較し、同様の傾向を示すかどうかを調査する。

#### (2) 実験方法

トルエン処理実験は、アセトン処理実験と同様の手順で行った。

#### (3) 実験条件

分解実験の条件、シリカゲル光触媒の条件、GC-2010、GC-2014の実験条件をそれぞれ表2.31~2.34に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度(20 ppm)の10倍の200 ppmとした。

表 2.31 分解実験の条件

トルエン初期濃度	200 ppm
処理量	8 L
UV強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.32 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2回
UV前処理時間	24時間

表 2.33 GC-2010の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

表 2.34 GC-2014の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

#### (4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、トルエンの濃度変化を示すトルエン残存率(%)、分解の度合いを示すCO<sub>2</sub>転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法を式(2.10)、(2.11)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのトルエン濃度}}{\text{トルエン初期濃度}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 実測値}}{\text{CO}_2 \text{ 理論値}} \times 100 \quad (2.11)$$

ただし、CO<sub>2</sub> 理論値は、気相中で減少したトルエンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.12)で算出することとする。

$$\text{CO}_2 \text{ 理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 7 \quad (2.12)$$

### 3.6.3 濃度及び有機溶剤の種類による処理挙動の調査

#### (1) 実験目的

2.3.1 及び 2.3.2 の結果から、アセトンとトルエンの除去性能は類似した傾向を示すことがわかったが、初期濃度が異なるため、残存率や CO<sub>2</sub> 転化率の結果の数値を直接比較することはできない。

そこで、本実験では、アセトンとトルエンの有機溶剤を用い、初期濃度を統一した場合にどのような挙動の違いがあるのかを調査する。また、初期濃度を変えた場合の分解挙動の違いも合わせて調査した。

#### (2) 実験方法

トルエン、アセトン処理実験は、2.3.1(2)の処理実験と同様の手順で行った。

#### (3) 実験条件

分解実験の条件（分解対象による比較及び初期濃度による比較）、GC-2010、GC-2014の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.35～2.39 に示す。

表 2.35 分解実験の条件  
(分解対象による比較)

アセトン,トルエン初期濃度	200 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.36 分解実験の条件  
(初期濃度による比較)

アセトン初期濃度	200, 1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.37 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

表 2.38 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

表 2.39 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

#### (4) 評価方法

アセトン処理実験における、アセトン残存率(%)は式(2.7)、CO<sub>2</sub> 転化率は式(2.8)、(2.9)を用いて算出する。

また、トルエン処理実験における、トルエン残存率(%)は式(2.10)、CO<sub>2</sub> 転化率は式(2.11)、(2.12)を用いて算出する。

#### 4. 光触媒分解装置の現場適用化へ向けた検討

##### 4.1 現場測定

###### 4.1.1 実験目的

本研究は、印刷工場での廃ウエス入れ容器に光触媒分解装置を接続することを最終目的としているが、実際の現場においては、どのように廃ウエス入れ容器から曝露する可能性があるのか、またどの程度の濃度で有機溶剤が存在するのかを把握し、より実際の現場に近い実験系で性能評価や装置化検討を行う必要があると考え、現場測定を行った。

なお、今回は、部品の塗装等を行い、湿式で有機溶剤処理を行う工場において測定を行った。

###### 4.1.2 実験方法

リアルタイムでVOC濃度を測るため、図4.1に示す6箇所と室内における濃度を、赤外線式VOCガス測定器（富士電機株式会社製）を用いて測定を行った。



(a) 塗装ブース手前（塗装者横）



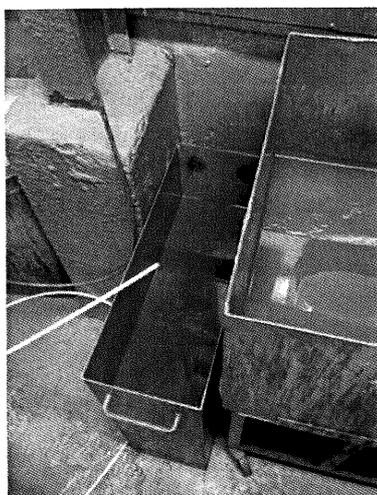
(b) 塗装物近傍（後方の塗装物）



(c) ウエス入れ上部



(d) 赤い塗料缶



(e) 洗浄槽上部



(f) 水洗ブース水上部

図 4.1 各測定点の状況図

また、工場において用いられていたシンナーの成分表を表 4.1 に示す。

表 4.1 シンナー成分表

成分表	
シンナー1	トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸プロピル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン
シンナー2	トルエン、酢酸メチル

#### 4.1.3 実験結果

各測定点における VOC 濃度測定結果を図 4.2 に示す。

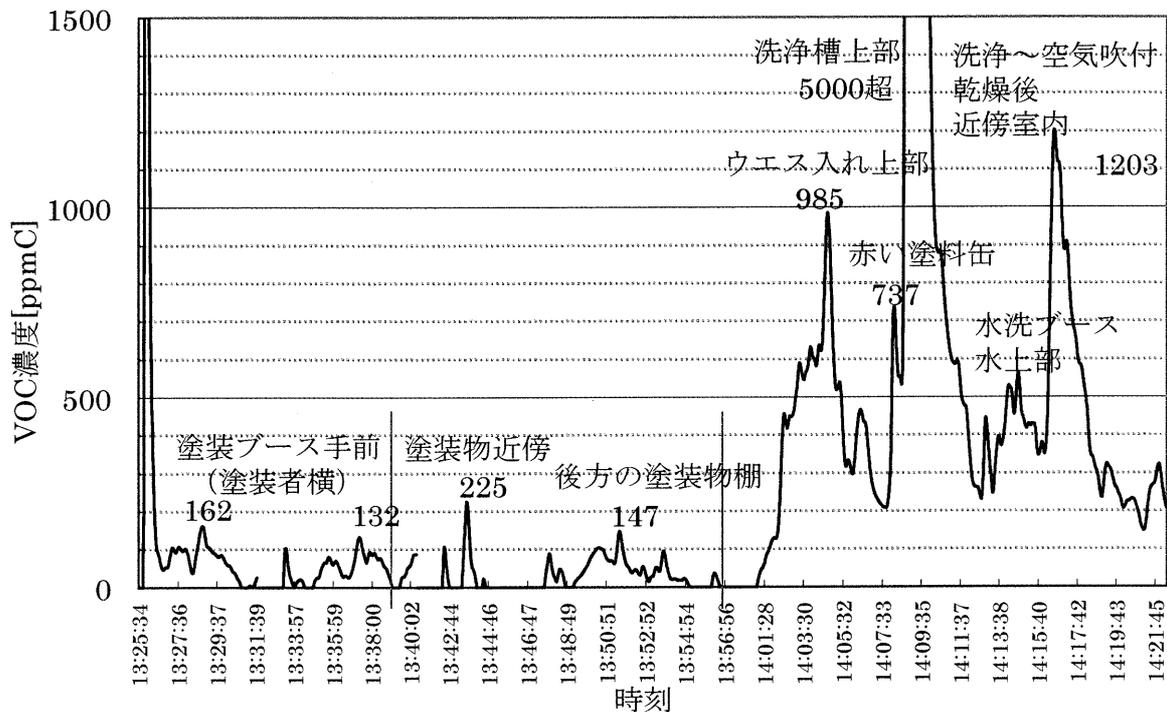


図 4.2 VOC 濃度測定結果

#### 4.1.4 考察

図 4.1(a)で示すように、測定を行った工場では、塗装ブースの奥で水を上部から流すことにより有機溶剤の成分を気相中より除去していた。図 4.2 より、塗装ブース手前の作業者横においては、VOC 濃度は 200 ppmC 以下であったが、処理水のたまっている水洗ブース水上部においては、約 500 ppmC であった。このことから、水により空気中の有機溶剤成分は除去されていることが確認された。

また、塗装物を洗った直後の洗浄槽上部では、用いた赤外線式 VOC ガス測定器ではオーバーレンジとなっており、5000 ppmC を超える濃度となっていた。このことから、水により空気中の有機溶剤成分は一時的には除去できるが、その後容易に空気中に揮発してしまうことが示唆された。

次に、本研究で焦点を置く廃ウエス入れ容器についてだが、ウエス入れ上部において、最高値は約 1000 ppmC であった。表 4.1 より、詳細な割合は明らかにされていないが、使用されていたシンナーの主成分はトルエンであり、このトルエン濃度を過大評価するために、T-VOC 値をトルエン濃度で換算すると、約 140 ppm であった。しかし、測定を行ったウエス入れは、ふたがされておらず、有機溶剤の成分は測定以前に既に空気中に揮発していたと思われる。よって、廃ウエス入れ容器が密閉されている場合、ウエスを入れた瞬間は数百から 1000 ppm 程度ほどの高濃度に達する可能性が示唆された。

これまで、有機溶剤処理実験においては、管理濃度の 2~10 倍に初期濃度を設定してきたが、高濃度にも対応できるような装置を作る必要があると考える。

## 4.2 高濃度有機溶剤処理実験

4.1 で述べたように、実際の廃ウエス入れ容器内の有機溶剤濃度は、ウエスを入れた瞬間、一時的に高濃度に達する可能性がある。そこで、シリカゲル光触媒が、管理濃度の 10 倍を超える高濃度であっても、気相濃度を管理濃度ラインまで低減させることができるかどうかを調査する。

なお、処理対象物質としては、4.1 の現場測定でもシンナーの主成分として使用されていたトルエンを選定する。