

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 5.25 に示す。

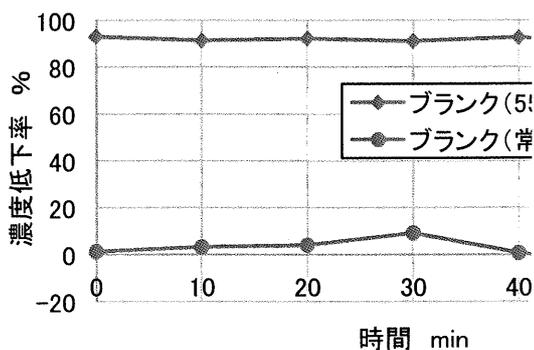


図 5.25 エチレングリコールモノエチルエーテルのブランク試験

図 5.25 から、装置からの漏れはほぼなかった。また、550°C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 5.26 に示す。

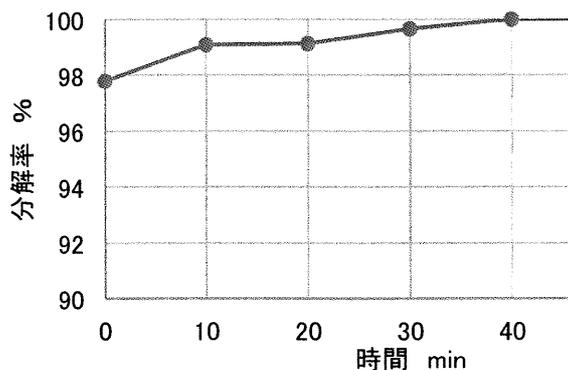


図 5.26 エチレングリコールモノエチルエーテルの分解実験

図 5.26 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。

5.9 ホルムアルデヒド

(1) ホルムアルデヒドの発生方法

ホルムアルデヒド蒸気は簡単に重合反応を起

こし、パラホルムアルデヒドなどを生成する。また、ホルムアルデヒドの水溶液であるホルマリンには安定剤としてメタノールが含まれるため、ホルマリンを揮発させた場合は多量のメタノール蒸気が発生してしまいホルムアルデヒド蒸気の作製が困難である。そこで、本研究ではパーミエーターを用いて、メタノールフリーのパラホルムアルデヒドを昇華させることでホルムアルデヒド蒸気が発生させた。

(2) 実験条件

ホルムアルデヒドは病理検査室や解剖実習室などの医療現場で多く用いられており、このような医療現場では生検、手術、病理解剖などで摘出された臓器組織の固定作業、固定臓器の切り出し、使用済み容器の洗浄などにホルマリンとして使用される。しかし、日本病理学会の調査では、病理検査室内の中央付近のホルムアルデヒドの平均濃度が 0.4ppm 以上、固定臓器等の切り出し後のゴミ箱付近では 8ppm という報告もある⁴⁾。また、日本解剖学会の調査では、解剖実習室におけるホルムアルデヒドの平均濃度は 0.55ppm という報告があった⁴⁾。そのため、医療現場でのホルムアルデヒドの処理を適切に行うために、ホルムアルデヒドの管理濃度は 0.1ppm であるが、作製する試料ガス濃度を 9~10ppm とした。

(3) 実験方法

ホルムアルデヒドの分析は固体捕集法 - 高速液体クロマトグラフ分析法により行った。これは、ホルムアルデヒドを 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) をシリカゲルに吸着させた捕集管に捕集して誘導体化させ、アセトニトリルで溶出させ、高速液体クロマトグラフ分析法で定量する手法である。本研究では捕集管として柴田科学(株)製の DNPH アクティブガスチューブを用いた。

以下に、実験方法を示す。

- パーミエーターにより、9~10ppm の試料ガスを発生させる。なお、試料ガスの濃度を安定させるために、実験前日から試料ガスを発生させた。
- パーミエーターで発生させた試料ガスを流量 1.0L/min で直接、分解装置の反応管内に流通させる。
- 反応管入口の前に DNPH アクティブガスチューブを組み込み、試料吸引空気量が 10L になるように 10 分間サンプリングを行う。

これを分析することにより初期濃度を求める。

- d) 試料ガス通気開始後 2 分経過から試験開始時間とし、試験開始後からは 15 分ごとに装置通過後の試料ガスをサンプリングし、アセトニトリルで溶出し、HPLC で分析する。なお、サンプリングは 10 分間行い、試料を 10L 捕集した。

図 5.27 に DNPH アクティブガスチューブを、図 5.28 に実験装置概略図を示す。

図 5.27 DNPH アクティブガスチューブ

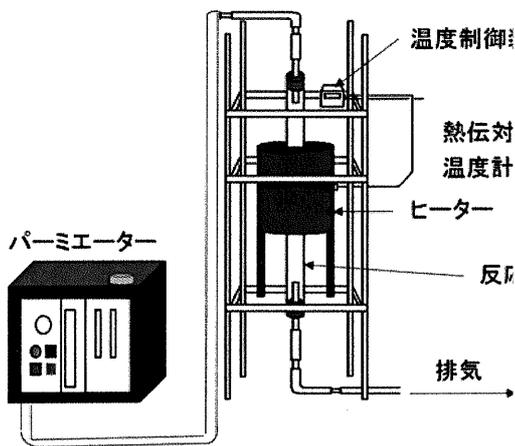


図 5.28 実験装置概略図

また、ホルムアルデヒドに関しては、5.4.9(2)で述べたように医療現場でのホルムアルデヒド曝露に関する対策が急務であると考へ、他の VOC の分解実験とは異なる分解基準を設定した。ここでいう分解基準とは、1 日の基本的な労働時間である 8 時間を実験時間として、管理濃度の 1/10 倍である 0.01ppm 未満まで安定して分解し、尚且つ有害副生物の発生がないことをいう。

本研究では、使用触媒を $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_3$ 複合金属酸化物触媒、流量を 1.0L/min、分解温度を 550℃として分解実験を行い、上記分解基準を達成する触媒量の検討を行った。また、分解後ガスの定性分析を行い、有害副生成物発生の有無を確認した。

(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。

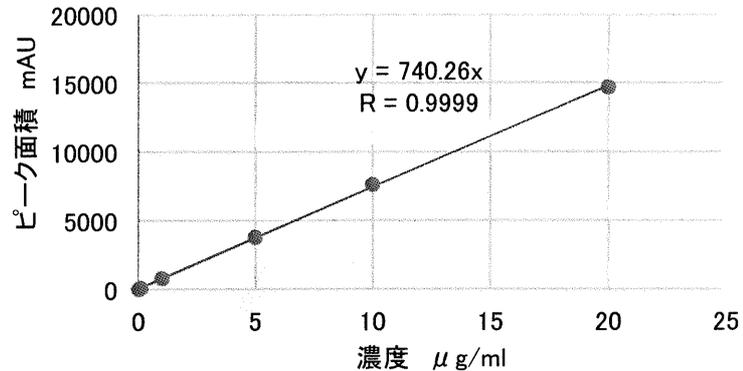


図 5.29 ホルムアルデヒド検量線

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 $\mu\text{g/ml}$

$\mu\text{g/ml}$ を ppm に変換する際に用いた式を式 (5.2) に示す。

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

C : 環境空气中の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 (l)

(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。

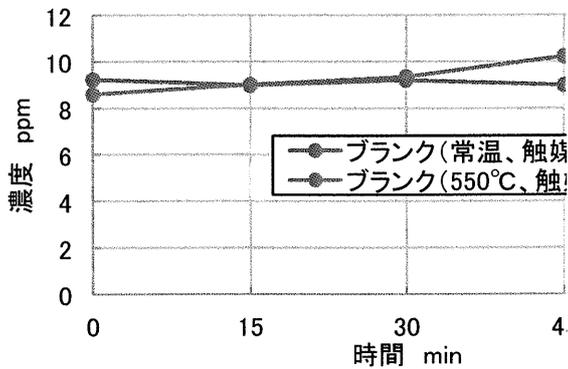


図 5.30 ホルムアルデヒドのブランク試験

図 5.30 から、装置からの漏れと 550°C 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°C、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。

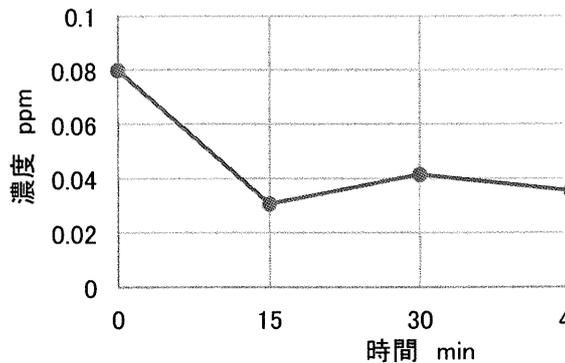


図 5.31 ホルムアルデヒドの分解実験 (触媒量 8g、実験時間 60 分間)

図 5.31 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。

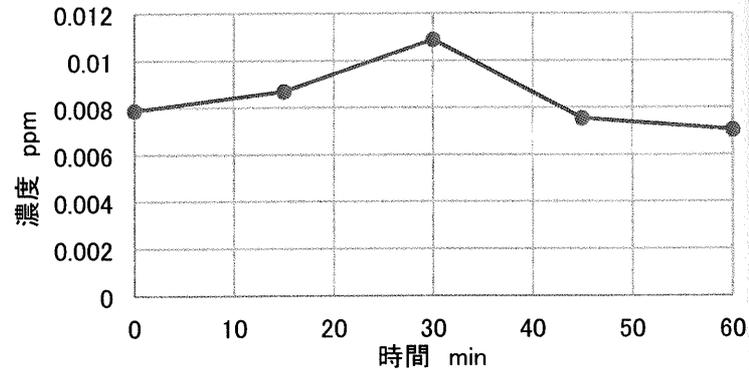


図 5.32 ホルムアルデヒドの分解実験 (触媒量 12g、実験時間 60 分間)

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。

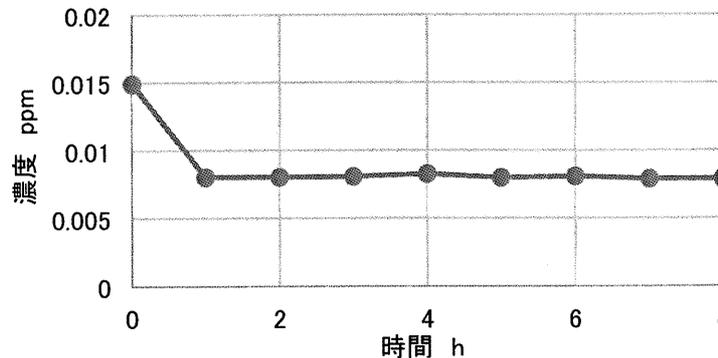


図 5.33 ホルムアルデヒドの分解実験 (触媒量 12g、実験時間 8 時間)

図 5.33 から、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。

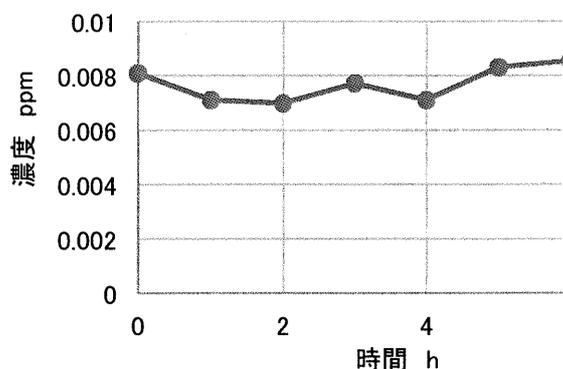


図 5.34 ホルムアルデヒドの分解実験
(触媒量 10g、実験時間 8 時間)

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。使用したテナックス管を図 5.35 に示す。

図 5.35 テナックス管

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 5.36、図 5.37 に示す。

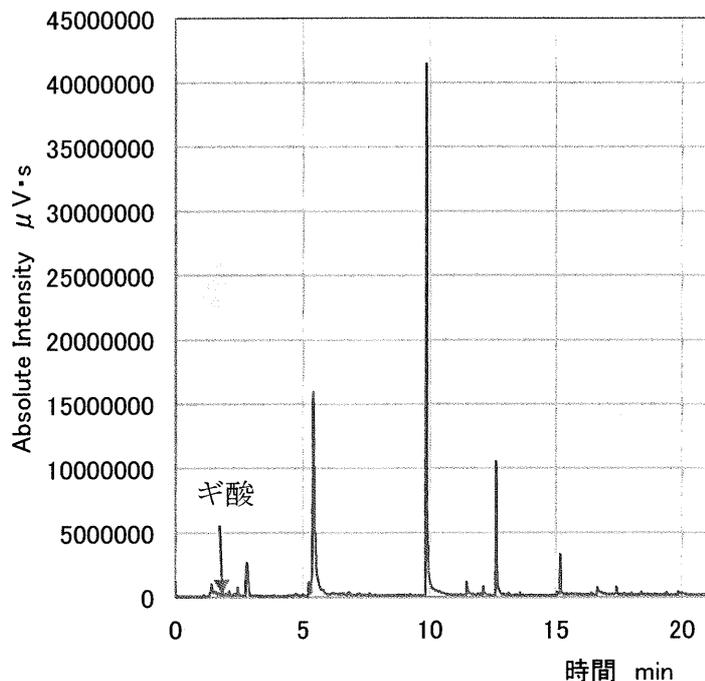


図 5.36 定性分析結果(触媒量 8g)

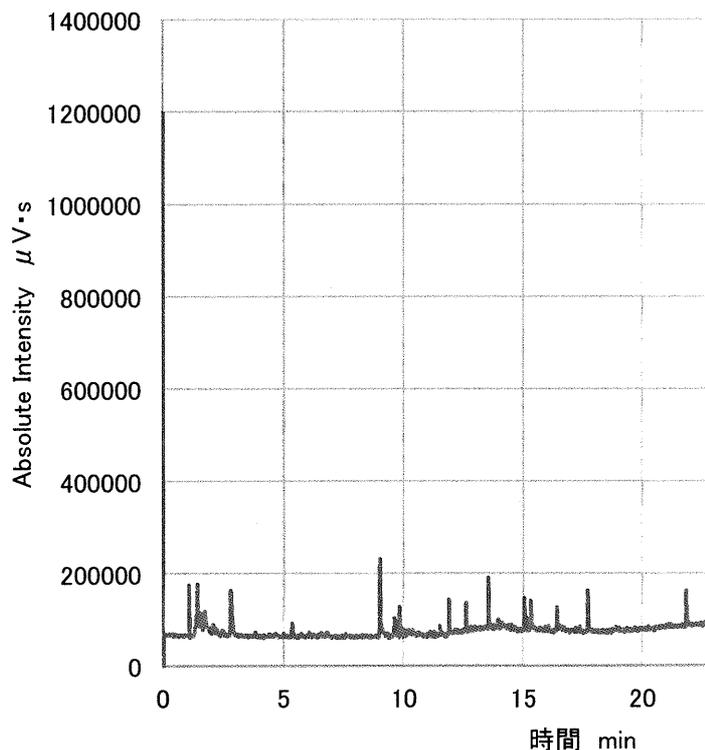


図 5.37 定性分析結果(触媒量 10g)

図 5.36 から、触媒量が 8g の条件では副生物として微量のギ酸が確認された。また、

図 5.37 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。

5.10 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。

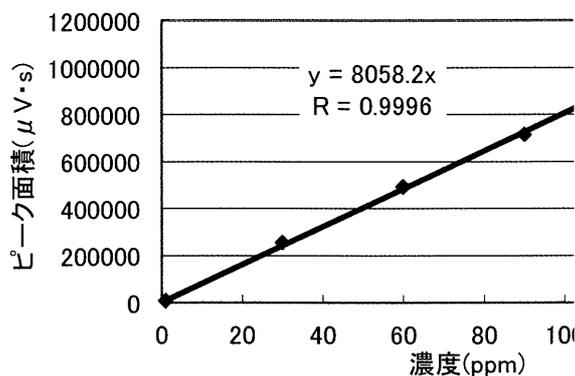


図 5.37 クロロベンゼンの検量線

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。

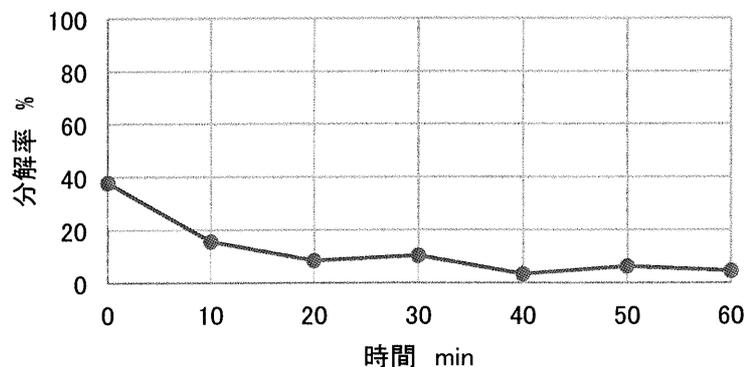


図 5.38 クロロベンゼンのブランク試験 (550°C、触媒なし)

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。

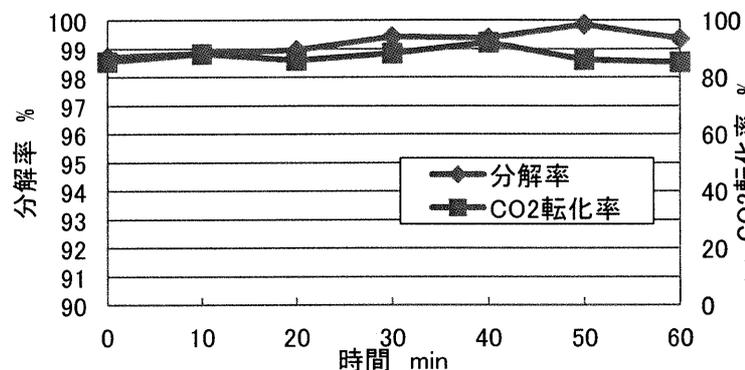


図 5.39 クロロベンゼンの分解実験および CO₂ 転化率測定

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。

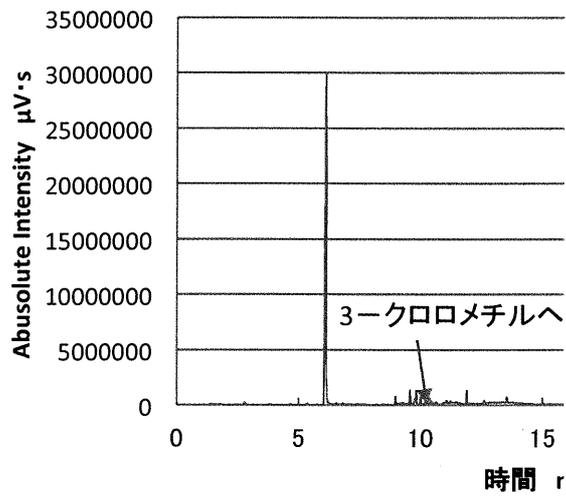


図 5.40 クロロベンゼンの分解後ガスの定性分析

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

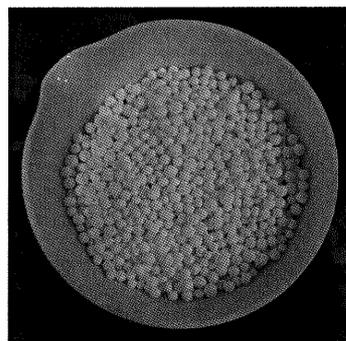
1. 英国における性能要件基準の導入
2. 米国における安全衛生保全技術・手法等

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

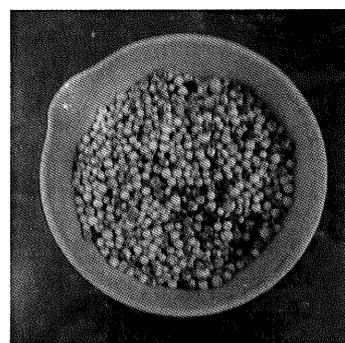
3.1 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討

図 2.6 より、バッチ式の実験系における漏洩・吸着、また UV によるトルエンの分解はないと判断できる。次に、トルエン吸着試験の結果から、全ての条件のシリカゲルについて、トルエンの濃度減少がみられ、吸着現象が起こっていることがわかる。また、共通の傾向として、初めに急激な濃度低下が起こり、次第に低下率が小さくなり、実験開始 20 分以降は大きな濃度減少はみられなかった。このことから、遅くとも 20 分の時点で吸着飽和の状態になっていたと考えられる。最終的な飽和濃度は、コーティングなし、簡易ゾルーゲル、ゾルーゲルの順に大きくなっていったことから、吸着力の大小関係も同じだと考えられる。これは、シリカゲルの表面に二酸化チタン粒子のコーティングが施されることで、細孔がふさがれて吸着サイトが減少したことに起因していると推測される。この結果から、コーティングをすることによる表面形状及び表面積の変化を調査する必要があると思われる。(2.2.6 参照)

トルエン吸着ブランク試験の結果より、24 時間のトルエン通気により、シリカゲル光触媒の吸着が飽和している状態にすることができたことが示された。この状態を初期状態として始めた分解実験の結果から、ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒ではトルエンの濃度減少が見られ、60 分で 30% が分解されていたが、簡易ゾルーゲル法で作製したものについては濃度減少がおこらず光触媒活性が見られなかった。これは、簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒には図 2.10 に示すように多量のすすが付着しており、光触媒の酸化分解反応を促す紫外線の透過率が著しく減少したことが原因だと考えられる。そこで、2.2.2 で紫外線の透過の度合いを調査した。簡易ゾルーゲル法ですすが生じた原因としては、エタノールの溶媒を加える操作を省略しているため、反応熱が吸収されず、熱により炭化がおこってしまったと思われる。細孔径がより小さい Q-3、Q-6 基材については、簡易アルコキシド法ですすが生じることはなかったが、Q-50 はより細孔径が大きく、コーティングされるゾルの量も多くなるため、反応熱もより大きくなってしまったのだと考えられる。



(a)ゾルーゲル法



(b)簡易ゾルーゲル法

図 2.10 作製したシリカゲル光触媒

今回のバッチ式の実験において、吸着ブランク試験を行う際、実験室外からの日光の照射による温度の変化、シリンジで反応容器からガスを採取する際のわずかな振動で、気相濃度が大きく変動してしまうことがあり、実験の成功率が非常に低い実験方法であった。同時に、吸着飽和をさせた状態を初期状態として分解実験を行うことで、図 2.11(a)に示すように、気相中に存在するトルエン分子、シリカゲル表面（界面）に存在するトルエン分子の両方を同時に分解し始めていることになる。実際に光触媒の性能を評価する際には、気相中の濃度が管理濃度ラインまで達成できるかどうかで判断するため、初期状態で界面にトルエン分子が存在していることは望ましくない。図 2.11(b)で示すように、気相中のみにトルエン分子が存在している状態を初期状態として実験を開始するためには、バッチ式分解実験ではなく、循環式分解実験を行う必要があると考える。

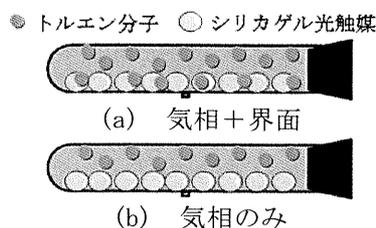


図 2.11 トルエン分子の存在状態

3.2 UV 透過度測定試験

紫外線強度測定結果より、コーティングを施していないシリカゲル基材自体の紫外線透過度が、粒状光触媒の透過度に劣ってしまうということが示された。粒状光触媒の基材はガラスビーズであるため、透明であるが、シリカゲルの場合は見た目も透明ではなく白っぽくなっていることから、表面に存在する多数の細孔で光が乱反射していると考えられる。本研究では、シリカゲルの細孔の吸着能力を利用することを前提としているため、紫外線透過度の低下は避けられないと考える。そのため、粒状光触媒よりも透過率は劣るが、よりシリカゲルの吸着作用を活かすことができるような触媒の充填方法を調査する必要があると思われる。

また、ゾルーゲル法によるコーティングにより、シリカゲル基材よりもさらに透過度は減少していたことから、二酸化チタン粒子が表面に担持されたことにより、透過紫外線が低下していることがわかった。簡易ゾルーゲル法で作製したものは、やはりゾルーゲル法のものよりも透過紫外線強度が低く、焼成時に付着したすすにより紫外線が遮られてしまっていたと考えられる。

2.2.1、2.2.2の結果より、Q-50 シリカゲル基材について簡易ゾルーゲル法を適用すると、すすが付着し、著しく紫外線透過率が減少し、光触媒活性が低下してしまうことがわかった。ゆえに、Q-50 シリカゲル基材については、今後ゾルーゲル法を適用し、焼成温度の詳細検討に移ることとした。

3.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討

図 2.15 より、吸着のみの場合と、吸着と分解の2つの現象が起こる場合とで、アセトン残存率の推移の差異がほとんどなかった。しかし、図 2.16 からわかるように、CO₂転化率は安定的に増加していることから、分解は明らかに起こっていると考えられる。この結果から、分解実験の結果と吸着実験の差が、分

解の量に一致するというわけではないことを示唆している。

これは、分解実験における吸着現象が、UV照射を行っていない吸着試験における吸着現象と一致しないことに起因していると考えられる。吸着試験では、図 2.17(a)のように、気相中のアセトン分子がシリカゲル界面に移動していき、時間がたつと吸着速度と脱離速度が一致する吸着平衡の状態に達する。一方、分解実験では、図 2.17(b)のように、吸着されたアセトンは二酸化チタンにより絶えず分解され、さらに吸着が起こるといように、吸着と分解が連鎖的に起こっていると推測される。さらに、UV照射を行うと、励起した電子が基底状態に戻る際に熱の発生もあり、吸着量は減少すると思われる。

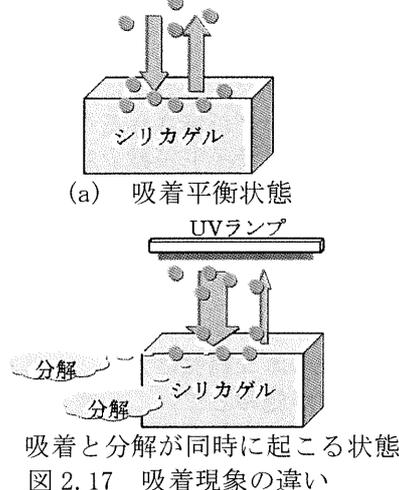


図 2.17 吸着現象の違い

ゆえに、シリカゲル光触媒の吸着、分解の現象を区別して評価する際には、UV照射を行った状態で、有機溶剤の濃度とCO₂の濃度を同時測定する方法を採用することとする。

3.4 吸着等温線の作成¹⁾

図 2.20 の結果を吸着等温線の分類と照らし合わせると、コーティングあり、なしのどちらも I 型 (Langmuir 型) と一致することがわかる。このことから、シリカゲル基材、シリカゲル光触媒共に、単層吸着の形態をとることが示された。

また、コーティングを施していないシリカゲル基材と比べて、シリカゲル光触媒の方が吸着量は全体的に小さくなっていた。これは、二酸化チタン粒子の担持により、吸着サイトが減少し、結果として吸着量の低下に繋がったと考えられる。

シリカゲル光触媒は単層吸着の形態をとると

いうことから、表面に有機溶剤分子が多層吸着し、高濃度の有機溶剤の存在による光触媒反応の低下は起こりにくくなるのではないかとと思われる。ゆえに、決定したシリカゲル光触媒の作製方法で、吸着と分解の連鎖の起こりやすい光触媒の開発に成功していると考えられる。

3.5 レーザ顕微鏡による表面積測定

表面積解析結果より、光触媒のコーティングにより表面積は約半分程度にまで下がっていた。また、3D解析結果から、コーティング前のシリカゲル基材では表面の凹凸や細孔の存在が明確に確認できたが、二酸化チタンコーティング後には凹凸が滑らかになっていた。

これらの結果から、コーティング後の吸着力低下の原因は、二酸化チタン粒子の生成によるシリカゲル表面積の低下だと考えられる。シリカゲルの表面積が減ると、表面に露出するシラノール基の数も減少し、吸着サイトが減少するのだと思われる。

今回、コーティングによる表面積の低下を確認したが、有機溶剤の代表格であるトルエン、アセトンに対して十分な吸着力を持っていると考える。

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

図 2.24 より、6 時間での実験系からのアセトンの漏洩は 10%程度にとどまっており、処理実験の評価に大きな影響を与えることはないと判断した。なお、2.2.4(6)のブランク試験よりも漏洩が減少しているが、これは漏洩部位の改善を行ったことによる。石鹼水を用いた漏洩部位確認試験を行うと、シリンジ挿入によるチューブの穴からの漏洩があることが確認された。そのため、実験ごとにチューブは新しいものに交換することとし、ブランク試験を行った結果、漏洩が低減された。

図 2.25 より、管理濃度 (500 ppm) の 2 倍の初期濃度から処理実験を開始したところ、約 20 分の時点で管理濃度ラインを達成していた。アセトン残存率推移の傾向としては、始め急激な濃度の低下が起こり、次第に濃度低下が緩やかになっていた。

さらに、約 150 分の時点で、管理濃度の 10 分の 1 までに気相濃度を低減できていた。一方、図 2.26 より、実験開始直後から安定的に CO₂ 転化率が増加しており、6 時間後には約 70% を達成していた。このことから、比較的早い

段階では、主にシリカゲルの吸着の作用が大きく働き、気相中の濃度を低減させることができることに加え、光触媒の分解作用は継続して安定的に進み、時間をかければ CO₂ まで完全分解を達成できると考えられる。これらの結果から、シリカゲル光触媒は、アセトンの処理に十分に有効であることが示された。

なお、この結果が有機溶剤の他の種類にも共通する傾向であるかどうかを調査する必要があると考え、5.2 では処理対象物質を変えて同様の実験を行い、検討する。

3.6.2 トルエン処理実験

図 2.24 より、アセトンと同様、6 時間での実験系からのトルエンの漏洩は 10%程度にとどまっており、処理実験の評価に大きな影響を与えることはないと判断し、処理実験にうつった。

図 2.28 より、トルエンの気相濃度は、初期段階で急激な濃度変化を示し、次第に緩やかな濃度減少となっていた。管理濃度の 10 倍から実験を開始し、150 分の時点で管理濃度ラインを達成することができていた。

一方、CO₂ 転化率は、360 分で約 40% を達成することができていた。時間とともに CO₂ 転化率が安定的に増加していたことから、時間をかければトルエンを CO₂ にまで完全分解できると考えられる。これらの結果より、シリカゲル光触媒は、アセトンに加え、トルエンの分解除去にも有効であることが示された。

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) 分解対象による比較

図 2.30 より、トルエン、アセトンに共通する傾向として、初期は急激に濃度低下が起こり、次第にゆるやかに低下していた。実験開始から 30 分の間では、トルエンとアセトンの残存率の推移はほぼ一致していたが、30 分以降は、アセトンの方が残存率の低下速度が速い、すなわち除去速度が速いという結果であった。アセトンに関しては、150 分以降は定量下限以下の濃度であった。

また、図 2.31 より、トルエンよりもアセトンの場合のほうが CO₂ 転化率のグラフの傾きが大きかったことから、アセトンではより速く完全分解が進んでいるということがわかった。アセトンに関しては、150 分の時点で残存率が 0%、CO₂ 転化率が 100%であったことが

ら、全てのアセトン分子が CO_2 まで完全分解されたことになる。

アセトンの方が、除去速度が速く、完全分解率も高かった理由としては、吸着、分解共に効率が大きかったからだと考える。トルエンとアセトンの構造はそれぞれ、図 2.35、2.36 に示す通りであり、アセトンの方が、極性が大きい。このため、シリカゲルの吸着を担うシラノール基との親和性がトルエンよりも大きく、吸着速度が速かったのだと考えられる。また、分解に関してだが、トルエンは非常に安定な構造であるベンゼン環を有しており、活性酸素による攻撃を受けにくいいため、分解速度が遅かったのだと考えられる。

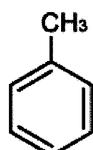


図 2.36 アセトンの構造

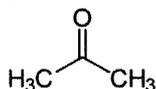


図 2.35 トルエンの構造

2) 初期濃度による比較

図 2.32 の濃度の推移のグラフを残存率に換算した図 2.33 より、初期濃度 200、1000 ppm どちらの場合の残存率推移もほぼ一致していた。このことから、1000 ppm までの濃度範囲内では、吸着容量を超えることなく、アセトン分子のシリカゲル光触媒への衝突頻度に依存しているのではないかと考えられる。

図 2.32 から、初期濃度 1000 ppm の場合、50 分の時点で 200 ppm になっているが、この 50 分時点以降の CO_2 転化率の傾きと、初期濃度 200 ppm で開始した場合の CO_2 転化率の傾きは一致していなかった。このことから、シリカゲル光触媒の分解挙動は、気相濃度だけで決定されるものではないということが示唆された。

一般に、吸着現象が起こっている場合、界面濃度はバルク濃度よりも大きくなることが知られている。また、過去の研究から、光触媒の分解率は、高濃度ほど下がるということが知られている。よって、気相濃度よりも高い濃度でシリカゲル表面にはアセトン分子が存在しており、光触媒による分解率が下がったのだと考えられる。

この結果は逆に、シリカゲル光触媒の分解が界面濃度に影響されることを裏付けており、

吸着が起こってから分解されるというルートの存在を示唆している。ゆえに、このことから、吸着サイトと分解サイトが一致しており、吸着と分解が別々に機能することなく、相乗作用を生み出すことに成功していると考えられる。

図 2.37 に、シリカゲル光触媒による有機溶剤処理曲線を示す。2.3.1~2.3.3 の結果から得られた知見として、シリカゲル光触媒は、初期段階では、分解も起こっているものの、シリカゲルの吸着作用が主な要因となって、気相中の有機溶剤の濃度を一気に低減させる(図 2.37①、図 2.38(a))。その後、時間をかけて CO_2 まで完全分解を達成すると同時に、濃度減少における分解の割合が大きくなっていくということもわかった(図 2.37②、図 2.38(b))。

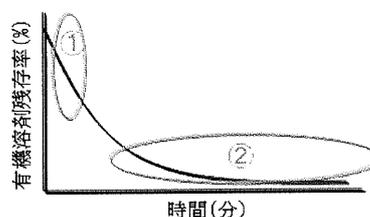


図 2.37 シリカゲル光触媒による有機溶剤処理曲線

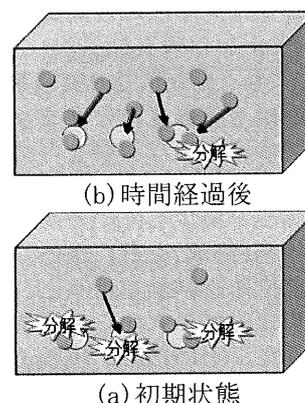


図 2.38 シリカゲル光触媒の有機溶剤除去メカニズム

シリカゲル光触媒を装置化して現場適用する際のシステムの提案として、工場の稼働中は、主にシリカゲルの吸着作用により、ウェス入れ内の気相濃度を管理濃度ラインにまで低減して作業員への曝露を防ぎ、作業終了後から翌日の工場始動までの間に光触媒の分解作用により CO_2 まで無害化するという、シリカゲルと光触媒の利点を生かしたシステムの構築を目指したい。

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

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、その後容易に空气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气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

図 4.4 より、初期濃度 200、500、1000 ppm のどの条件においても、始めに急激な濃度減少が起こり、次第に緩やかに減少するという傾向を示していた。始めの濃度減少の傾きは初期濃度が高いほど大きくなっていることから、高濃度ほど吸着速度が大きくなるということがわかる。次に、最終濃度であるが、初期濃度 200、500 ppm の場合は、360 分で管理濃度ラインである 20 ppm を達成できていたが、初期濃度 1000 ppm の場合では管理濃度ラインを達成できていなかった。

濃度を残存率に換算した図 4.5 より、始めは残存率低下の推移が一致していた。よって、始めはトルエンの吸着していないシリカゲル光触媒の表面に一気に吸着が起こるため、トルエン分子の拡散速度に依存している状態になっていると考えられる。

次に、図 4.6 より、CO₂ 転化率のグラフの傾きは、200、500、1000 ppm の順に大きくなっていった。初期濃度が高いほど CO₂ 転化率が小さくなる傾向はアセトンと同様であり、高濃度になるほど分解の悪くなる光触媒の性質に起因していると考えられる。

ここで、5 章の図 5.11 のアセトン残存率の推移のグラフと、図 4.5 のトルエン残存率の推移のグラフを比較すると、アセトンよりもトルエンの方が、初期濃度ごとのグラフが異なり始めるポイントがより速くなっており、最終残存率の差も大きくなっていった。これは、トルエンの方がシリカゲルの吸着が悪くなるため、初期濃度が高くなった場合の除去効率の低減率も大きくなるからだと考えられる。

これらの実験結果より、今回の実験系では、最高で 500 ppm のトルエンの処理にまでシリカゲル光触媒が適用できるということが示された。なお、1000 ppm の場合、360 分の時点でも濃度は減少していたため、処理時間の延長により、管理濃度ラインを達成することもでき得る。また、管理濃度ラインを達成するまでの時間は、ガスとシリカゲル光触媒の接触効率の向上や、流量の検討により早められると思われるため、これらについては、今後検討すべき課題である。

4.3 シリカゲル光触媒再生方法の検討

図 4.9、4.10 からわかるように、1 回目の有機溶剤処理実験を行った後、連続して処理実験を行うと、アセトン、ジクロロメタンどちらの場合も、残存率低下の傾きが小さくなっており、60 分で約 10%除去率が下がっていた。これは、1 回目の処理実験で、シリカゲル表面の吸着サイトの一部がすでに埋まっているため、2 回目の処理実験開始時点で、吸着できるサイトの数が減っているため、吸着速度及び吸着量も減少したと考えられる。

一方、UV 処理、純水洗浄+UV 処理の再生処理を施すと、除去率は 1 回目の水準に戻すことができていた。このことから、再生処理により、吸着したアセトン・ジクロロメタン分子が全て分解除去され、吸着サイトが完全に復活しているということがわかる。

ゆえに、UV 処理、純水洗浄+UV 処理どちらも再生方法として有効であることが示されたが、より簡便な方法として、UV 処理をシリカゲル光触媒の再生方法に決定する。

また、ジクロロメタン処理に関しては、15 分で既に残存率のグラフの傾きが緩やかになっており、それ以降の濃度低下率も非常に低かった。このことから、ジクロロメタンは吸着、分解共に効率の悪い種類であることがわかった。除去効率を上げるためには、ガスとシリカゲル光触媒の接触効率の向上や、流量の検討を行う必要があると考える。

本実験の結果より、シリカゲル光触媒を用いた分解装置は、交換や、一度装置から取り出して処理を行う等の操作をしなくても、UV 処理のみで再生が可能であることが示唆された。なお、UV 処理の時間は使用する有機溶剤の種類、実験系、稼動時間によって変わると思われるので、実際に装置を作製した後、処理時間の詳細検討を行う必要がある。

4.4 触媒充填方法の検討

図 4.13 より、積層を重ねるほど、アセトンの除去効率が低下していた。また、図 4.14 より、単層で最も CO₂ 転化率が高く、やはり積層させるほど低下していた。この CO₂ 転化率の低下は、図 4.15 からわかるように、積層により紫外線の透過率が悪くなっていることが原因だと考えられる。シリカゲル基材は、もともと紫外線の透過率が悪く、さらに積層させることで、下層のシリカゲル光触媒の分解機能を低下させてしまったのだと考える。

しかし図 4.14 での積層による分解率の差は、図 4.13 の除去効率の差と比較して小さかった。ゆえに、120 分の実験時間では、積層の影響は分解量よりもむしろ吸着量に関係してくると考えられる。これは、図 4.16 に示すように、積層させることで、充填するシリカゲル光触媒の総表面積が低下していることに起因していると思われる。積層をさせると、隣同士のシリカゲル光触媒だけでなく、上部や下部のものとも接触し、接触している箇所では吸着が起こらなくなるため、全体の吸着量が減少したと考えられる。

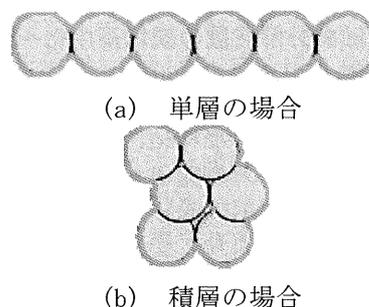


図 4.16 積層による表面積低下

本実験の結果より、積層させると、シリカゲル光触媒は吸着量、分解量ともに低下してしまうという知見が得られた。よって、反応容器の設計の際には、単層でできるだけ多くのシリカゲル光触媒を充填できるよう、底面積の大きいものを設計するのが望ましいと考える。

4.5 光触媒分解装置の装置設計

4.5.1 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、完全分解率は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。

4.5.2 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±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ついても検討する。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。

4.5.3 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。

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

4.6.1 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。

4.6.2 分解対象物質による比較¹⁾

(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。

表 3.16 各分解対象物質の溶出順位と吸着試験による 360 分後の濃度低下率との関係

分解対象物質	吸着試験濃度低下率	構造	溶出順位 ¹⁾
イソプロピルアルコール	99.8%	2級アルコール	20
トルエン	99.2%	芳香族炭化水素	10
m-キシレン	95.8%	芳香族炭化水素	9
ノルマルヘキサン	89.3%	飽和炭化水素	2
トリクロロエチレン	87.0%	塩素系有機溶剤	8
ジクロロメタン	78.9%	塩素系有機溶剤	13

表 3.16 より、塩素系有機溶剤を除いた 4 種類の有機溶剤では、シリカゲルに対する溶出順位が遅いと濃度低下率も大きくなっていった。これより塩素系有機溶剤を除く有機溶剤は、シリカゲルに対する溶出順位から相対的に吸着量の予測が可能と考えられる。今後、塩素系有機溶剤が例外となる原因を明らかにし、また他の構造の有機溶剤についても検討する必要がある。

(2) 分解性能

表 3.14 より全ての有機溶剤において、分解実験の 360 分後の濃度低下率の大小は、分解試験の濃度低下率に依存していた。これは、シリカゲル光触媒の吸着速度と分解速度の差が関係したと考えられる。図 3.33 および図 3.35 より、シリカゲル光触媒の吸着速度は分解速度より速いと考えられる。そのため光触媒の吸着現象による濃度低下率が分解反応による濃度低下率に大きく影響したと考えられる。

また、芳香族炭化水素を除く 4 種類の有機溶剤においては、分解実験の 360 分後の完全分解率の大小は吸着試験の濃度低下率に依存していた。これは、シリカゲル光触媒による分解機構が関係していると考えられる。光触媒による分解は表面反応であるため、光触媒と多く接触している物質に対して優位に働く。そのため吸着量が多く、光触媒との接触が多い有機溶剤の完全分解率が高くなったと考え

られる。

一方、トルエン、m-キシレンなどの芳香族炭化水素では、他の物質と比して360分後の完全分解率は吸着試験の濃度低下率にあまり依存しなかった。これは、芳香族炭化水素の特徴が関係していると考えられる。芳香族炭化水素は安定したベンゼン環を有しており、活性酸素の影響を受けにくいために、芳香族炭化水素の最終完全分解率が低くなったと考えられる。

また、表3.14よりノルマルヘキサンに対する吸着試験の360分後濃度低下率は、分解実験の濃度低下率よりも高かった。これは、ノルマルヘキサンのシリカゲルに対する溶出順位が関係していると考えられる。表3.16よりノルマルヘキサンは溶出順位が2位であり、シリカゲルへの吸着が困難な物質である。そのことより、ノルマルヘキサンのシリカゲルへの吸着現象は、結合力の強い化学的吸着よりも結合力の弱い物理的吸着が優位に働いたと考えられる。そのため、分解実験時に照射するブラックライトからの熱などによって脱着現象が進み、吸着量よりも分解量のほうが高くなったと考えられる。ただし表3.14より、ノルマルヘキサンの完全分解率は約20%であり、この物質に対しても本実験の分解装置は有効と考えられる。

4.6.3 初期濃度による比較

表3.15より初期濃度の違いは、吸着試験のや分解実験の濃度低下率にあまり影響しなかったが、完全分解率には明らかに影響していた。これはシリカゲル光触媒の吸着速度が分解速度に比べて速いため、初期濃度が高くとも吸着が進むことにより濃度低下率にはあまり影響しないが、完全分解には時間がかかったためと考えられる。図3.26より、初期濃度1000ppmの場合の完全分解率も安定して増加していることより、初期濃度が高くとも時間をかければ同様に分解が進む可能性は十分にあると考えられる。またこの分解実験で管理濃度未満へ濃度低減した時間は、初期濃度の違いに関わらずほとんど変わらなかった。

これらのことより、イソプロピルアルコールなどのシリカゲルに吸着しやすい物質においては、廃ウエス入れ容器内の初期濃度が高くても、短時間で管理濃度未満に低減し、時間を掛けることで完全分解する可能性が高いと考えられる。

- 1) 関東化学株式会社、液体クロマトグラフィ用溶媒・試薬、関東化学株式会社HP、
http://www.kanto.co.jp/siyaku/pdf/liquid_chromatography.pdf

5. 触媒燃焼法を用いた各種有機溶剤等の分解

5.1 有機溶剤の分解実験

今回対象としたホルムアルデヒド以外の有機溶剤9物質の平均熱分解率と平均分解率をまとめて表5.12に示す。

表5.12 有機溶剤9物質の各平均分解率

有機溶剤	平均熱分解率 %	平均分解率 %
1,1,2,2-テトラクロロエタン	11.64	100
酢酸ブチル	70.49	99.85
酢酸メチル	9.65	99.79
酢酸イソプロピル	98.98	99.78
酢酸n-プロピル	43.57	99.81
1-ブタノール	88.39	99.68
エチルエーテル	81.86	99.98
エチレングリコールモノエチルエーテル	91.60	99.38
クロロベンゼン	12.28	99.21

表5.12より、対象とした8物質はすべて平均分解率が99%以上であり、管理濃度の10倍から1/10倍未満まで分解することがわかった。このことは分解装置の実用化に対して大きな知見を与えることができたと考えられる。また、550℃加熱のみで分解する物質が多く、特に酢酸イソプロピル、1-ブタノール、エチ

ルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルは熱分解率が高かった。全ての有機物は高温で熱分解する。結合の熱によるラジカルの切断から始まるため、結合解離エネルギーが大きいものほど熱分解しにくい¹⁾。結合解離エネルギーはC=C>C-Cであり、またC-C結合の結合解離エネルギーはエーテル結合、イソプロピル基は他の結合に比べて低い。そのため、酢酸イソプロピル、エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルは熱分解率が高かったと考えられる。また、1-ブタノールは初期濃度が他の物質と比較して低いため、熱分解しやすかったと考えられる。

上記4物質は熱分解率が高く、触媒作用が見えにくい。そこで、メタナイザー付GC-FIDを用いて550℃加熱時と触媒燃焼法による分解時のCO₂転化率を測定した。測定は分解実験と同様に行った。実験条件は表5.2に、メタナイザーの仕様と分析条件は表3.4、表3.5に示した通りである。なお、本実験では実験室内空気を用いて対象ガスを希釈・調整しておりCO₂濃度の影響が測定結果に反映されてしまうため、空気中のCO₂濃度測定を3回行い、その平均値をブランク値として各測定結果から差し引いた。CO₂転化率は式(5.3)により算出した。

$$\text{CO}_2\text{転化率}(\%) = \frac{\text{CO}_2\text{濃度実測値} - \text{CO}_2\text{ブランク値}}{\text{完全酸化時のCO}_2\text{濃度}} \times 100 \quad (5.3)$$

CO₂濃度の検量線を図5.38に示す。なお、検量線の作成に用いた各濃度のCO₂は窒素ガスで希釈し、調製した。各検量線の最低濃度の繰り返し分析の結果と、それらに基づく定量下限の結果を表5.13に、測定結果を表5.14に示す。

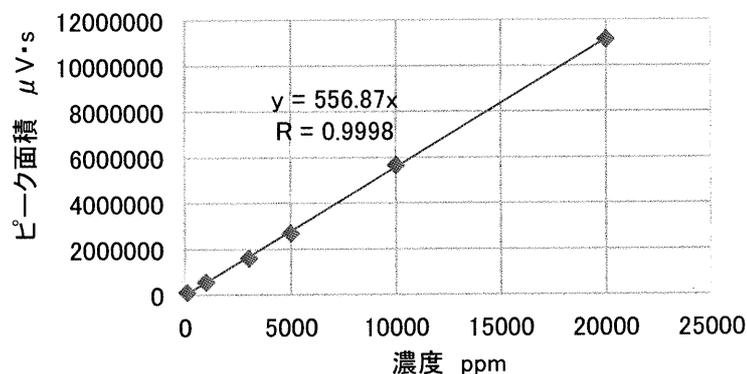


図5.38 CO₂検量線

表 5.13 100ppm 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	103998
2 回目	104734
3 回目	100208
4 回目	106738
5 回目	101253
標準偏差	2649.38
定量下限	47.58ppm

表 5.14 熱分解と触媒燃焼法による
平均 CO₂ 転化率

有機溶剤	550°C 加熱	触媒 燃焼法
酢酸イソプロピル	0.4592%	39.64%
1-ブタノール	4.832%	18.99%
エチルエーテル	6.722%	26.65%
エチレングリコール モノエチルエーテル	4.228%	49.90%

表 5.14 より、550°C 加熱によって CO₂ まではほとんど分解されておらず、切断されやすい結合が切れているだけであると考えられる。また、触媒燃焼法により CO₂ 転化率が増加したことから触媒作用によって分解が促進されていることがわかり、TiO₂-ZrO₂-MoO₃ 複合金属酸化物触媒を用いた触媒燃焼法の有用性が確認された。

5.2 ホルムアルデヒドの分解実験

ホルムアルデヒドの分解実験結果を表 5.15 に示す。

表 5.15 ホルムアルデヒド分解実験

触媒量 g	実験 時間	初期濃度 ppm	平均分解後 濃度 ppm
8	60 分間	9.99	0.045
10	8 時間	9.36	0.008
12	8 時間	9.74	0.0088

ホルムアルデヒドの分解実験では、実験時間 8 時間で管理濃度の 1/10 倍である 0.01ppm 未満まで分解することを分解基準とした。表 5.15 より、触媒量が 10g、12g の条件では分解基準を満たすことがわかる。また、図 5.36 から、触媒量 8g の条件では微量ながらギ酸が確認された。これはホルムアルデヒドの酸化の過程で発生したと考えられる。ホルムアル

デヒドの酸化反応を式 (5.4) に示す。



式 (5.4) のように、ホルムアルデヒドは酸化されるとギ酸を生成する。ホルムアルデヒドを触媒燃焼法により完全燃焼した際には、二酸化炭素と水を生成するが、燃焼が十分ではなかったために、ギ酸が発生したと考えられる。一方、触媒量 10g の条件では図 5.37 より、ギ酸などの副生成物が確認されなかったことから、ホルムアルデヒドは完全燃焼したと考えられる。

以上より、9~10ppm のホルムアルデヒドを副生成物の発生がなく、8 時間にわたり 0.01ppm 未満の濃度まで安定して分解可能であることから、本研究法によるホルムアルデヒドの分解条件は、流量 1.0L/min、分解温度 550°C、触媒量 10g と決定した。

5.3 塩素系有機溶剤の分解状況の確認

塩素系有機溶剤の分解状況を確認したところ、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンおよびクロロベンゼンに関しては、分解副生成物の発生が確認された。一方、四塩化炭素、クロロホルムに関しては、CO₂ 転化率が高く、分解副生成物の発生がなかったことから完全分解したと考えられた。このように完全分解する物質としない物質の差異は初期濃度に依存することが考えられる。

表 6.7 に CO₂ 転化率と初期濃度の関係を示す。なお、ジクロロメタンの結果は卒業研究で行った結果を引用した²⁾。

表 6.7 CO₂ 転化率と初期濃度の関係①

有機溶剤	CO ₂ 転化率 %	初期濃度 ppm
1, 1, 2, 2- テトラクロロエタン	61.74	10
クロロベンゼン	87.31	100

表 6.7 より、CO₂ 転化率の高い四塩化炭素、クロロホルムは他の物質と比較して初期濃度が低いことがわかる。一方、CO₂ 転化率の低い 1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタンは初期濃度が高いことがわかる。よって、初期濃度が低いと分解が容易であり、そのため完全分解に至りやすいと考えられる。そこで、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタンの初期濃度を 50ppm に下げて、同様の CO₂ 転化率測定を行った結果を表 6.8 に示す。

表 6.8 CO₂ 転化率と初期濃度の関係②

溶剤名	CO ₂ 転化率 %	初期濃度 ppm
1, 1, 1 - トリクロロエタン	65.07	50
1, 2 - ジクロロエタン	75.55	50
ジクロロメタン	100.8	50

表 6.7、表 6.8 から、初期濃度を下げることによって分解性能が向上し、CO₂ 転化率も向上することがわかった。また、初期濃度 50ppm ではジクロロメタンは高い CO₂ 転化率が得られたことから完全分解したと考えられるが、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタンは CO₂ 転化率が低く、完全分解していないと考えられる。ここで、高い CO₂ 転化率が得られた四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンはメタン構造であり、低い CO₂ 転化率が得られた 1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタンはエタン構造である。従って、この 2 つの構造の差異である C-C 結合が分解性能に影響したと考えられる。また、CO₂ 転化率が 100%以上になってしまったのは、作製したガス中の CO₂ 濃度が完全に均一ではなかったために誤差が出てしまったことが原因であると考えられる。

- 1) 神戸博太郎、高分子の熱分解と耐熱性、培風館、p224、1974

E. 結論

1. 英国における性能要件要件の導入

平成 24 年 5 月 17 日基発 0517 第 2 号「有機溶剤中毒予防規則等の一部を改正する省令の施行について」により、局所排気装置など以外の発散防止抑制措置としての対策の導入が可能となった。そこで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いて、マンチェスター大学の Adrian A. Hirst 博士を訪問し、英国における 1974 年の労働安全衛生法制定、1988 年の有害物質に関する規則 COSHH 制定の経緯や、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。また安全衛生研究所 (HSL) の John Saunders 氏を訪問し、HSL において行っている、労働衛生専門家の育成や、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についてもヒアリングを行った。

英国の労働安全衛生法は授権法 (Enabling Act) として労働安全衛生行政の体系を大きく変えたことは、我が国でも多く知られている。しかし法制定後すぐに規制状況が変わったわけではなく、しばらくは以前の規制が残りに続き、実際には COSHH の制定後から徐々に変わってきたとのことであった。これは何らかの障害があったというより、新法における考え方が社会へ浸透する時間がそれだけ必要だったと考えられる。すなわち換気装置の性能要件化だけでなく、その他の安全衛生要因も含めた政策転換が、英国の安全衛生データの改善に結びついたと考える。

2. 米国における安全衛生保全技術・手法等

産業現場の換気に関して米国では、OSHA (労働安全衛生庁) が規制する Standard (基準) とともに、ACGIH (米国産業衛生専門家会議) が発行する Recommendations (勧告) が存在する。また実際には合衆国連邦政府レベルの Standard と同時に各州政府が独自に制定する Standard があり、ACGIH の Recommendations も数年おきに改定されている。また、数千名を超える Industrial Hygienist (産業衛生士) が、産業衛生に関する幅広い知識を元に活動している。米国において用いられている Ventilation System は、我が国で用いられている装置に比べ特段に技術的優位にあるわけではないと考えられる。ただ基準類で求められているのは、我が国のような仕様としてで

はなく機能としての要件である。これは装置仕様を現場の状況に合わせる創意工夫を促していると考えられる。

米国で発行される勧告などに示された事例は、我が国において局所排気装置等以外の発散防止・抑制措置を導入する上で大いに参考になる。また政策としては、英国における労働安全衛生制度に比して、米国における基準類の整備や人材の養成の方向性や考え方としては、我が国においても導入が容易と考えられる。

2. 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

法改正により定められた局所排気装置以外の発散防止抑制措置として、有害物質をその場で処理できるような装置を一定の条件下で導入することが可能になった。そこで、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、光触媒の酸化力を用いた分解法に注目した。

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。まずシリカゲル光触媒の作製方法には、Q-50 では簡易ゾルーゲル法よりも、ゾルーゲル法が適していることがわかった。また性能評価の方法は、バッチ式有機溶剤処理実験でなく、循環式にし、さらに二酸化炭素濃度の測定も行うことで、吸着と分解を分離して評価することができた。吸着形態については、吸着等温線から判断すると単層吸着であり、表面に吸着層が多数形成される可能性は低いことがわかった。シリカゲル基材の表面積は、光触媒のコーティングにより約 50%低下しており、これがコーティング後の吸着量の減少の原因であると考えられた。

開発したシリカゲル光触媒を用いて、アセトンに対し初期濃度 1000 ppm で処理実験を行ったところ、約 20 分で管理濃度ラインを達成し、6 時間後の CO₂ 転化率は約 70%であった。一方、トルエン初期濃度 200 ppm で処理実験を行ったところ、150 分で管理濃度ラインを達成し、6 時間後の CO₂ 転化率は約 40%であった。有機溶剤処理では、始めは主に吸着の作用で気相濃度を低減させることができ、後に気相濃度の減少は緩やかになるが、時間を