

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 30 日現在

機関番号：37116

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K09176

研究課題名(和文) 光触媒溶射吸着剤を用いた作業環境中の有機溶剤蒸気の分解除去方法の開発

研究課題名(英文) Development of removal system of organic solvent vapors in the working environment using adsorbents with thermally spraying titanium oxide photocatalyst

研究代表者

保利 一 (Hori, Hajime)

産業医科大学・名誉教授、学長等・名誉教授

研究者番号：70140902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン光触媒を溶射した吸着材により、有機溶剤蒸気を吸着と分解により処理する方法について検討した。石英ガラス管に活性炭とセピオライトを7:3で混合した両親媒性吸着材を充填し、LEDの紫外光を当てながらメタノールまたはトルエン蒸気を流した。出口濃度を経時的にモニターした結果、トルエンについては光触媒による分解は顕著には認められなかったが、メタノールについては分解が認められた。しかしながら、分解速度が小さく、期待した結果が得られなかったため、光触媒が有効に働くように平板セルを作製し、円管セルと比較した。その結果、破過時間は短くなったが、セル出口の濃度は低くなり、分解が進むことが認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、有機溶剤作業で発生有機溶剤蒸気を、吸着と光触媒による分解で低減する方法を検討したものである。光触媒はトルエンについては分解速度が遅かったが、メタノールについては分解することができたことから、有機溶剤蒸気の処理装置として使える可能性が示されたことは、労働衛生工学上意義があると考えられる。また、活性炭とセピオライトを混合成型した両親媒性吸着剤は、トルエンのような無極性の溶剤にも、メタノールのような極性の強い溶剤にもある程度吸着親和性があることがわかったため、これに光触媒を溶射した吸着材は、吸着と分解で効果的に有機溶剤を除去することができ、作業環境管理に有効な装置になることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Method for reducing organic solvent vapors by adsorption and decomposition of vapors using an adsorbent thermally sprayed with titanium dioxide photocatalyst. Activated carbon and sepiolite (7:3) mixture was used for adsorbent. Adsorbent coated with photocatalyst was packed in a cylindrical crystalline glass tube and UV light was irradiated to the adsorbent. Methanol and toluene was used as organic solvents, and breakthrough curve was obtained by measuring downstream air of the adsorbent. Decomposition efficiency of toluene was so low that the photocatalyst was not effective. Methanol was decomposed by the photocatalyst but the decomposition rate was not sufficient. In order to improve decomposition rate, thin rectangular adsorption cell was made and decomposition efficiency was investigated. The decomposition was improved and methanol vapor can be reduced by adsorption and decomposition.

研究分野：労働衛生工学

キーワード：光触媒 活性炭 セピオライト メタノール トルエン 溶射 破過時間 酸化チタン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 平成 18 年の労働安全衛生法の改正により、リスクアセスメントの実施が努力義務化され(平成 28 年に義務化)、これに合わせて労働安全衛生マネジメントシステムに関する指針が改正されて以来、わが国の労働衛生行政は、自主対応型の管理を導入することにより、規制を緩和する方向にシフトしてきた。

(2) その一環として、平成 24 年に有機溶剤中毒予防規則等の一部が改正され、事業者は、有害物の発散源を密閉する設備、局所排気装置又はプッシュプル型換気装置(以下局排等)以外の発散防止抑制措置を講ずることにより、有機溶剤業務を行う屋内作業場等における作業環境測定の結果が第一管理区分となるときは、所轄労働基準監督署長の許可を受けて、局排等を設けないことができることになった。

(3) 法令上、局排等の排気口は屋外に出すことになっているが、室内空気の温湿度等を管理している作業場では、屋外排気にすると環境を保つのに必要な空調のコストが高くなるうえ、省エネルギーの観点からも問題がある。有機溶剤作業については単位作業場所の 92%が第一管理区分になっている¹⁾ことを考えると、吸引した空気を適切に処理し、屋内排気を行っても作業環境を良好に担保できる方法があれば、労働衛生管理上はもちろん、経済的にもエネルギー的にも大きなメリットとなる事業場は多いと考えられる。

2. 研究の目的

(1) 有機溶剤は、塗装作業や洗浄作業などの作業環境で幅広く使用されている。現場では用途に応じて極性の異なる様々な溶剤が混合して使用されており、このような作業環境を管理するには、それらに対応できる吸着材の開発が必要となる。本研究室ではこれまで、メタノールを長時間保持できる吸着材の検討を行ってきた。その過程で、近年、環境浄化への利用が拡大している光触媒²⁾の利用を考えた。光触媒は光を照射することで有機物を分解する性質を持っている。これを吸着材に溶射することで、分解による破過時間の延長および出口濃度の低下が期待できるのではないかと考えた。

(2) まず、活性炭への吸着量が小さいメタノールに対する防毒マスク吸収缶の開発を目指し、光触媒を溶射したシリカゲルのメタノールに対する吸着・脱着特性および再生法について検討したが、光触媒の分解速度は小さく、マスク吸収缶としての利用目的を満たすことはできなかった。しかし、光触媒がメタノールを分解することを確認できたことから、換気が制限されている作業環境での屋内排気型の排気ガス処理装置など、環境浄化装置としての利用の可能性が考えられた。そこで本研究では、有機溶剤作業における環境浄化装置の開発を目的とし、親水性の吸着材であるセピオライトと疎水性の吸着材である活性炭を混合した両親媒性吸着材をに光触媒を溶射した材料を捕集材都市、これに対する有機溶剤蒸気の捕集(吸着および分解)特性を調べることにした。

3. 研究の方法

(1) 活性炭とセピオライトを 7 : 3 で混合、成型した両親媒性吸着剤(粒径約 3 mm)に紫外光対応の酸化チタン(TiO₂)光触媒を溶射したものを捕集材として用いた。あらかじめ 100℃ で 2 時間以上加熱乾燥させたあと、デシケーターで室温に戻したのち、充填セルに充填した。

(2) 図1に実験装置の概略を示す。恒温水槽内に設置した容器に有機溶剤（メタノールまたはトルエン）を入れ、空気を吹き込みバブリングすることにより蒸気を発生させた。これを混合槽で清浄空気と混合、希釈し、所定の濃度、流量になるようにマスフローコントローラーでそれぞれの空気

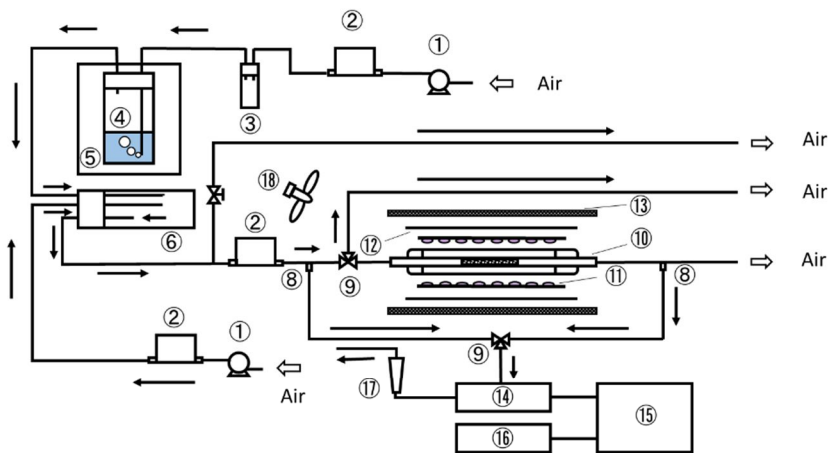


図1 実験装置の概略図

コンプレッサー、マスフローコントローラー、トラップ、蒸気発生器、恒温水槽、混合槽、圧力制御バルブ、サンプリングポート、切替コック、吸着材充填セル、LED、反射板、暗幕、オートガスサンプラー、FID付ガスクロマトグラフ、インテグレーター、ローターメータ、冷却ファン

初は空気をバイパスラインに流し、蒸気濃度が定常になってから、切替コックを操作して流路を切り替え、蒸気を充填セルに導入した。セル出口の空気をのサンプリングポートからオートガスサンプラー(GS-5000A, ジーエルサイエンス)で採取し、FID付ガスクロマトグラフ(GC-2010 Plus, 島津製作所)で蒸気濃度を経時的に測定することにより、破過曲線を求めた。吸着剤への光触媒の溶射については、研究協力者山本清司(株式会社フジコー技術開発センター)の協力を得た。

(3) 充填セルは、当初はガラス製の円管のセル(直径1 cm, 長さ25 cmで容積約19.6 cm³)を用いたが、ガラス管は光触媒が働く紫外領域の光を吸収し、光触媒の効果が低くなることがわかったため、2年目に石英ガラス製の円管に変更した。しかし、円管の場合、充填材表面は光が当たるため溶剤の分解が起こりやすいが、管の内部には光がほとんど到達しないため、光触媒の効果が不十分になる可能性が考えられた。そこで、3年目には、光の吸収がほとんどないアクリル樹脂製の平板充填セル(12 cm×7 cm, 厚さ3 mmで面積約25.2 cm²)を作製し、光が全体に届くように装置を改良した。

(4) 光触媒溶射吸着材に対してLEDにより紫外光(波長350~400 nm)を照射したものを明条件、照射せず暗幕で覆い、外部からの光を遮断したものを暗条件とし、両条件とも出口濃度が入口濃度の10%を超えた時間を破過時間とした。LEDは、円管充填セルではLED15個(13.6 mW/cm²)で周囲の3方向から照射し、平板充填セルではLED6個(9.83 mW/cm²)で上下から照射した。また、セルを覆うように反射板を取り付け、紫外光が効果的に充填セルに照射されるようにした。メタノール蒸気の入口濃度は約300 ppm、流量は4 L/minで行った。吸着材の充填量は10 gとしたが、5~20の範囲で充填量を変えた実験も行った。

4. 研究成果

(1) ガラス製円管充填セルにおけるトルエン及びメタノール破過曲線の例を図1に示す。トルエンは、破過時間は長いですが、明条件と暗条件でほとんど差が見られず、光触媒の影響が小さいことがわかった。メタノールについては、明条件と暗条件で破過開始時間は大きく

変わらないが、最終濃度は暗条件より低く、光触媒の影響がみられた。しかし、濃度低下が十分ではなく、その原因として、ガラス管が紫外光を吸収していたことが考えられた。

(2) そこで、セルをガラスから石英ガラス管に変更し、メタノールについて実験を行った。結果を図2に示す。明条件と暗条件の破過時間を比較すると、明条件の方が約60分長くなっていた。また、破過後、最終的には暗条件では、出口濃度は入口濃度に達したが、明条件では、入口濃度に達することなく出口濃度は一定となった。さらに、出口濃度を明条件と暗条件で比較すると、明条件の方が約80 ppm 低かった。

セルに供給した蒸気量から破過した蒸気量を差し引くことにより、セルに吸着した溶剤量を計算することができる。そこで破過量を実験データから図積分で求めることにより、セルで捕集された溶剤量を求めた。実験終了の約650分までの捕集量(吸着量+分解量)を計算すると、明条件では0.554 g/g、暗条件では0.322 g/gとなり、明条件の方が大きかった。

以上の明条件と暗条件の差は、明条件では紫外光照射により光触媒が働いたため、吸着に加えてメタノールの分解が進んだが、暗条件では光触媒が働かず、吸着のみが起こったためと考えられる。しかし、円管充填セルでは、光が中まで到達せず、光触媒が十分に働かない可能性がある。そこで、セルを円管ではなく平板にすると吸着材に光が十分に当たると考え、平板充填セルを作成し、実験に供した。

(3) 平板充填セルにおけるメタノールの破過曲線の例を図3に示す。明条件、暗条件ともに実験開始直後に破過しており、破過時間は短かった。しかし、その後の濃度上昇は緩やかであった。約600分のときの濃度で明条件と暗条件を比較すると、明条件の方が約220 ppm

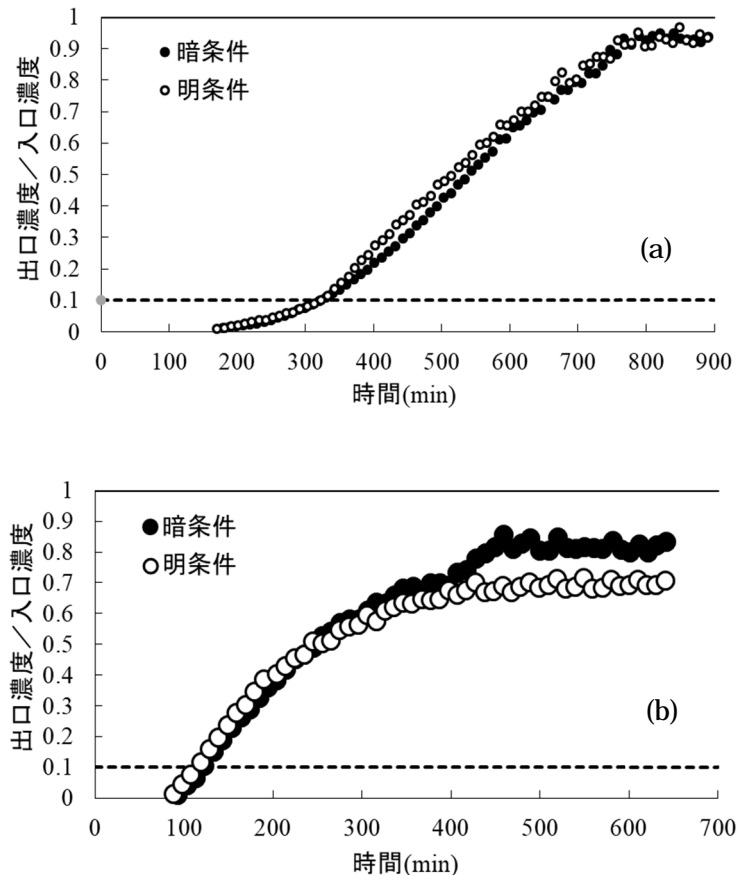


図1 円管ガラスセルを用いた場合の明条件と暗条件での破過曲線の比較 (a) トルエン、(b) メタノール

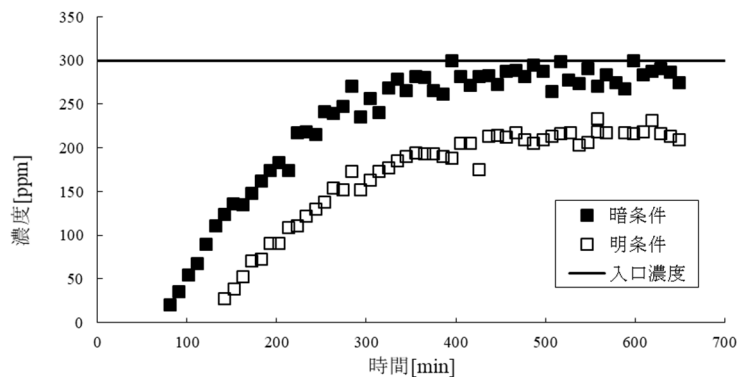


図2 石英円管ガラスセルを用いた場合の明条件と暗条件でのメタノールの破過曲線の比較

低くなっている。実験終了の約 650 分までの捕集量の計算を行うと、明条件は 0.894 g/g、暗条件は 0.325 g/g となり、暗条件は円管セルのときとほぼ変わらなかったが、明条件の捕集量は円管セルの場合と比較すると大きくなっていた。このことから、円管充填セルに比べて平板充填セルでは暗条件と明条件の差が大きく、

光触媒の効果が大きいことが認められた。これは、平板充填セルでは光が当たる面積が大きいので、光触媒が有効に働いたためと考えられる。ただし、図 3 の条件では、明条件での出口濃度は、600 分後でも上昇傾向がみられ、まだ平衡に達していないと考えられることから、さらに吸着・分解が進む可能性がある。なお、平板セルで最初から破過が見られたのは、セルが薄く、高さがほぼ吸着材粒子の直径と同程度であるため、捕集材と壁面の隙間を吸着されずに通過したメタノールが多かったためと考えられる。

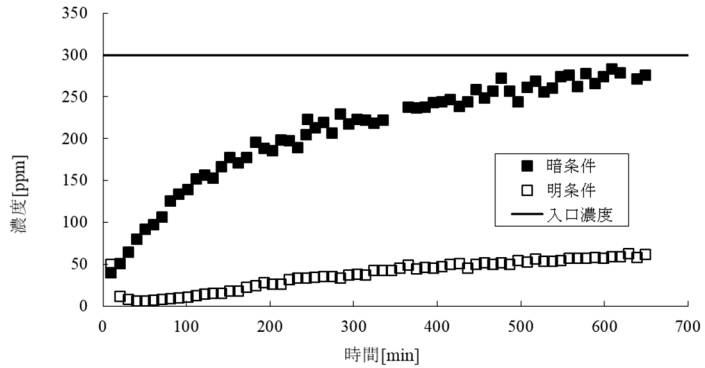


図 3 平板セルを用いた場合の明条件と暗条件でのメタノールの破過曲線の比較

(4) 明条件では、円管充填セルと平板充填セルの捕集量を比較すると、平板充填セルの方が 0.34 g/g 大きくなっていたが、吸着材の量は変わっていないので、この差は光触媒による分解の差と考えられる。したがって、平板充填セルの方が光触媒が効果的に作用していることが考えられる。

(5) 以上より、親水性の有機溶剤であるメタノールに対し、光触媒が溶射された活性炭とセピオライトの混合物(7:3)である両親媒性吸着材は、紫外光照射により、メタノールの吸着と光触媒による分解の効果が認められた。また、円管充填セルに比較して平板充填セルの方が暗条件と明条件の差が大きく、平板セルの方が、光触媒が効果的に作用することが示された。しかし、平板セルは破過が早く、最初から破過がみられたことから、セルの形状や厚さを変えたり、吸着材の粒径を小さくするなど、さらに条件を検討する必要がある。

<引用文献>

- 1) 中央労働災害防止協会：平成 28 年度 労働衛生のしおり，中央労働災害防止協会，2016.
- 2) 平川 力，米良信昭，佐野泰三，根岸信彰，竹内浩士：光触媒による化学剤の分解 .YAKUGAKU ZASSHI 129：2009，71-92

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 保利 一	4. 巻 58
2. 論文標題 タイトル 労働環境における工学的対策の変遷と今後の展望	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 労働衛生工学	6. 最初と最後の頁 10-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 保利 一, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平
2. 発表標題 光触媒を溶射した両親媒性吸着剤の有機溶剤蒸気に対する吸着・分解特性
3. 学会等名 91回日本産業衛生学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Hori, Mitsuo Hinoue, Toru Ishidao, Sumiyo Ishimatsu, Yukiko Fueta, Kaori Takabatake, Kiyoshi Yamamoto, Shohei Sakaguchi
2. 発表標題 Adsorption and Decomposition Characteristics of Methanol Vapor on Silica Gel thermally sprayed with Titanium Dioxide Photocatalyst
3. 学会等名 International Society for Respiratory Protection Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塚本 梨奈, 石田尾 徹, 山本 忍, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 保利 一
2. 発表標題 有機溶剤蒸気に対する両親媒性吸着材（セピオライト／活性炭）の捕集特性の検討
3. 学会等名 第36回産業医科大学学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋田 糧, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 光触媒を溶射した吸着剤による有機溶剤蒸気の吸着および分解特性
3. 学会等名 第36回産業医科大学学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋田 糧, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 光触媒を溶射した吸着材による有機溶剤蒸気の吸着および分解特性
3. 学会等名 第58回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 保利 一
2. 発表標題 労働環境における工学的対策の変遷と今後の展望 2. 専門家の立場から
3. 学会等名 第58回日本労働衛生工学会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 保利 一, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 山本 忍, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平
2. 発表標題 光触媒を溶射した吸着材のメタノール蒸気に対する吸着および分解特性
3. 学会等名 第92回日本産業衛生学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 保利 一, 下野 姫奈, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 焼山 なつみ, 高畠 伽央里, 山本清司
2. 発表標題 光触媒溶射シリカゲルによるメタノールの吸着・分解特性
3. 学会等名 第90回日本産業衛生学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横山 泰樹, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 両親媒性吸着材に溶射した光触媒による有機溶剤分解装置の試作
3. 学会等名 第35回産業医科大学学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横山 泰樹, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 両親媒性吸着材に溶射した光触媒による有機溶剤の吸着・分解特性
3. 学会等名 第57回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 保利 一, 石田尾 徹, 高畠 伽央里, 山本 忍
2. 発表標題 光触媒溶射吸着剤の有機溶剤蒸気吸着および分解特性
3. 学会等名 2017年呼吸保護に関する研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 保利 一, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 山本 忍, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平
2. 発表標題 光触媒を溶射した吸着材のメタノール蒸気に対する吸着及び分解特性
3. 学会等名 第92回日本産業衛生学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾 理子, 石田尾 徹, 樋上光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 光触媒を溶射した材料における有機溶剤蒸気の吸着・分解特性
3. 学会等名 第37回産業医科大学学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅 映里, 山本 忍, 石田尾 徹, 中村 垂衣, 樋上 光雄, 笛田 由紀子, 石松 維世, 保利 一
2. 発表標題 両親媒性吸着剤の有機溶剤蒸気に対する破過率について
3. 学会等名 第37回産業医科大学学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾 理子, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 高畠 伽央里, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一
2. 発表標題 光触媒を溶射した材料における有機溶剤蒸気の吸着・分解特性
3. 学会等名 第59回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	樋上 光雄 (Hinoue Mitsuo) (40588521)	産業医科大学・産業保健学部・助教 (37116)	
研究 分担者	石田尾 徹 (Toru Ishidao) (90212901)	産業医科大学・産業保健学部・講師 (37116)	
研究 協力者	山本 清司 (Yamamoto Kiyoshi)	株式会社フジコー・技術開発センター・第三開発室	