

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：37116

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26460815

研究課題名(和文) 吸着剤と光触媒を組み合わせた再生可能な防毒マスク吸収缶の開発

研究課題名(英文) Development of respirator cartridge 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・産業保健学部・教授

研究者番号：70140902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン光触媒溶射シリカゲルを用いて、メタノールの吸・脱着特性を調べることで、防毒マスク吸収缶としての開発を目指した。光照射により、吸着と分解の効果は認められたが防毒マスクのように、一回通過させるだけで濃度を大幅に低減する必要がある装置に適用するには、防毒マスクへの応用は難しいことが考えられる。しかし、メタノールを分解することは確認でき、分解速度定数も得られたこと、また再生利用については可能であることから、換気が制限されているような作業場での屋内排気型の排ガス処理装置など、環境浄化装置としての利用は可能と考えられる。

研究成果の概要(英文)：Development of a new material for respirator cartridge using silica gel that was thermally spraying with titanium oxide photocatalyst was investigated by obtaining the breakthrough curve and the desorption curve. Adsorption and decomposition of methanol was recognized, but the decomposition rate was so small that the developed material would be difficult to apply for respirator cartridge. However, because we confirmed that methanol was decomposed and the decomposition rate could be determined and we also confirmed that the developed material could be regenerated, we concluded that the developed material would be possible to apply as an air cleaning device in the workplaces where ventilation is restricted.

研究分野：労働衛生工学

キーワード：光触媒 シリカゲル 破過時間 防毒マスク吸収缶 メタノール 有機溶剤

1. 研究開始当初の背景

有機溶剤作業の労働衛生管理においては、発生源の密閉化や局所排気装置などによって工学的対策を行い、作業環境を適切に保つことが重要であるが、これらの対策では不十分な場合は呼吸用保護具である防毒マスクが使用される。防毒マスクには、ガスの種類によって有機ガス用、ハロゲンガス用などがあり、それぞれ目的とする物質に適した吸収缶が使用されている。一般に、多くの有機溶剤は活性炭に対して強い吸着親和性を有することから、有機ガス用防毒マスクの吸収缶には、活性炭が充填されている。しかし、活性炭の破過時間は有機溶剤の種類によって大きく異なり、高極性で低沸点の有機溶剤に対する破過時間は短い。中でも、メタノールに対する破過時間は極端に短いことが知られている[1]。

研究代表者らはこれまで、メタノールを長時間保持でき、また、再生利用可能な吸着材の検討を行ってきた。その結果、シリカゲルがメタノールに対する破過時間が比較的長かったため、吸着材として利用できる可能性が考えられた。しかしながら、シリカゲルでも破過時間の長さは十分ではなく、また、吸着したメタノールを加熱脱着することにより、シリカゲルを再生する方法を検討したが、加熱を行うとメタノールはほぼ脱着されるものの、繰り返し使用すると2回目以降は破過時間が短くなり、シリカゲルの再生は困難であった。したがって、メタノールについては、十分な性能を有する吸着材は見いだせなかった。

2. 研究の目的

最近、室内環境の浄化等に光触媒が利用されるようになりつつある[2]。光触媒は、光を照射することで有機物を分解する作用を持っている。そこで本研究では、光触媒をシリカゲルに直接溶射し、固定化したものにメタノール蒸気を通じ、メタノールの吸着に加えて光触媒によるメタノールの分解を行うことにより、破過時間の延長ができるのではないかと考え、酸化チタンの光触媒を溶射したシリカゲルを用いてメタノールの吸着および脱着・分解特性を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 材料

吸着材にはシリカゲル(A 白 8-12 豊田化工)を使用した。粒径は 1.5 mm - 2.0 mm にそろえたものを用いた。光触媒としては、可視光用のもの(TiO₂, MTB500B)と紫外光用のもの(TiO₂, F6)を使用した。それぞれの光触媒を直接シリカゲルに溶射し、実験に供した。蛍光 X 線分析による光触媒溶射シリカゲルの成分は、可視光用が S_i=58.36%、T_i=40.97%、紫外光用が S_i=44.77%、T_i=54.93%であった。

(2) 有機溶剤

有機溶剤にはメタノール(和光純薬工業製の特級試薬、純度 99.8%)を用いた。

(3) 実験装置

図 1 に装置の概略図を示す。装置は溶剤蒸気発生部、温湿度コントロール部、吸・脱着部および分析部からなる。

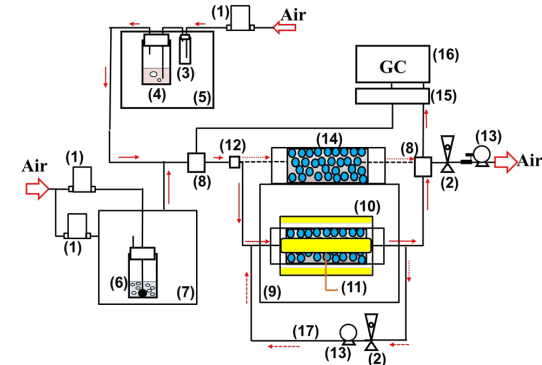


図 1 装置の概略図

(1)マスフローメータ (2)流量計 (3)トラップ (4)蒸発セル (5)恒温水槽 (6)加湿装置 (7)空気恒温槽 (8)サンプリングポート (9)恒温槽 (10)吸着材充填セル (11)光源 (12)切り替えコック (13)ポンプ (14)バイパスライン (15)オートガスサンプラー (16)FID 付ガスクロマトグラフ (17)循環経路

溶剤蒸気発生部は、恒温水槽(5)内に有機溶剤の蒸発セル(4)を設置したものである。

温湿度コントロール部は、空気恒温槽(7)で温度を、同じ空気恒温槽(7)内に設置した加湿装置(6)で湿度をそれぞれコントロールすることができる。

吸・脱着部は、恒温槽(9)内に円筒型のガラス製吸着材充填セル(10)を設置したものである。ガラス製吸着材充填セル(10)は二重管になっており、外筒に光触媒溶射シリカゲルを充填し、内側と外側の両方から光(11)を照射できるようになっている。また、蒸気濃度が定常になるまでの間の蒸気を通じるために、吸着剤充填セルと同程度の通気抵抗を有するバイパスライン(14)を設置している。さらに、接触時間を長くして分解を促進する目的で、吸着材通過後の空気を再度吸着セルに送り込む循環経路(17)が設置されている。

分析部は、吸着材充填セル通過前後の空気を採取し、分析するためのもので、オートガスサンプラー(GS-5000A, GL Sciences)(15)と水素炎イオン検出器(FID)付ガスクロマトグラフ(GC-2010plus, 島津製作所, 以下 GC とする)(16)とから構成されている。

(4) 実験方法

光触媒溶射 55.8 g を 110 °C で 2 時間以上加熱乾燥させた後、デシケーターで室温に戻したものをガラス製円筒に充填し、吸着材充填セルとした。吸着実験では、溶剤蒸気発生部で得られた溶剤蒸気と温湿度をコントロー

ルした空気を混合させ、サンプリングポート(8)から空気をサンプリングして蒸気の濃度をモニターし、濃度が安定するまで空気をバイパスライン(14)に送った。所定濃度に到達した後、経路を切り替えコック(12)により切り替え、恒温槽(9)内に設置した吸着材充填セル(10)に導入した。セル通過後の空気を FID 付 GC (16)で経時的に測定することにより、破過曲線を求めた。また、空気を循環させる場合は、吸着材充填セル出口の空気を分岐させ、循環流路(17)を利用して空気の一部を入口に環流した。入口濃度は、有機ガス用防毒マスクの検定に用いられるシクロヘキサンの濃度が 300 ppm であることから、これを参考に 300 ppm に設定した。また、出口濃度が 200 ppm(メタノールの許容濃度)を超えた時間を破過時間とした。

次に、メタノールを含まない乾燥空気を吸着後の充填セルへ流すことにより、シリカゲルに吸着していたメタノールの脱着・分解実験を行った。出口濃度がほぼ 0 ppm となるまで空気を通じて脱着実験を終了し、次の吸着実験を行った。吸着実験と脱着・分解実験を繰り返し行い、破過曲線と脱着曲線の変化を求めた。可視光、紫外光それぞれの実験において、同一の光触媒溶射シリカゲルを使用した。

(5) 実験条件

以下に示す明条件、暗条件の 2 種類の条件で実験を行った。

明条件

吸着実験、脱着実験ともガラス製吸着材充填セル(8)に蛍光灯(9)および LED ライト(11)の光を照射しながら行った。

暗条件

光を照射せずにガラス製吸着材充填セル(8)を暗幕で覆い、光触媒が働かない条件で実験を行った。

4. 研究成果

(1) 破過曲線および脱着曲線

吸着実験における破過曲線および脱着実験における脱着曲線の例を図 2 および図 3 にそれぞれ示した。また、同じ条件で吸・脱着を繰り返した時の紫外光用と可視光用の破過曲線の比較を図 4 に示した。

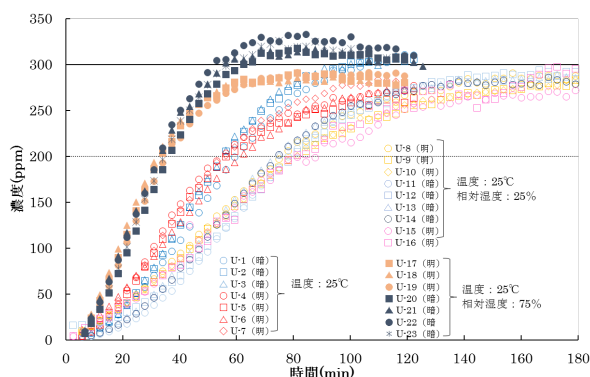


図 2 破過曲線の例(紫外光用)

図 2 から、本条件では明条件と暗条件では破過時間は大きく変わらなかったが、湿度が高くなるほど破過時間は短くなること、また特に高湿度では、明条件の方が暗条件よりも最終破過濃度は低くなるのがわかった。特に、暗条件の場合、破過濃度の最大値は入口濃度を超え、その後、減少する傾向が観察された。混合有機溶剤蒸気の活性炭層に対する吸着では、吸着親和性の弱い成分が先に破過し、その成分の最大値は入口濃度を超えることがわかっている[2]。この原因は、先に吸着していた吸着親和性の弱い成分が、吸着親和性の強い成分によって置換されて脱着し、破過した蒸気に上乘せられて吸着層を出るためと考えられている。今回は、有機溶剤としてはメタノール単成分であるが、加湿空気を用いているため、メタノールと水の混合吸着になっている。したがって混合有機溶剤蒸気の吸着と同様のことが考えられる。すなわち、シリカゲルがメタノールを吸着する際、メタノールよりも水をより強く吸着するために、先に吸着されていたメタノールが水によって置換脱着され、破過濃度が入口濃度を超えたことが考えられる。また、25 と 30 で実験を行ったが、破過時間は明条件、暗条件共に 30 の方が 25 と比較すると短くなった。これは、物理吸着では温度が上昇すると、平衡吸着量が減少するためだと考えられる。

一方、図 3 から、高湿度ほど脱着曲線の減衰は速くなり、特に、明条件よりも暗条件の方が早く減衰する傾向がみられた。

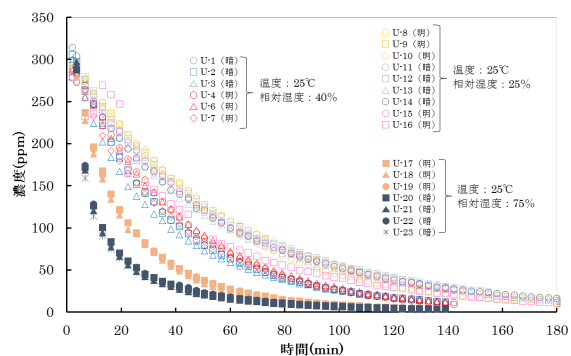


図 3 脱着曲線の例(紫外光用)

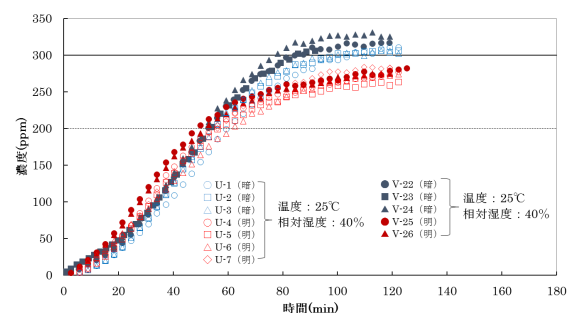


図 4 可視光用と紫外光用の光触媒を溶射したシリカゲルの破過曲線の比較

さらに、図 4 から、本研究の範囲では紫外光用と可視光用では破過曲線に大きな差

異は見られなかったが、いずれも明条件の方が暗条件よりも最終破過濃度は低くなっていた。また、図2および図4において、破過時間までは明条件よりも暗条件の方の破過曲線が上側になっているが、これは光を照射することにより、吸着セル内の温度が上昇し、シリカゲルに対するメタノールの平衡吸着量が減少したことが原因と考えられる。その後、破過曲線は逆転し、明条件の方が暗条件よりも破過濃度が低くなったが、これは、光触媒の作用でメタノールが分解されたためであると考えられる。

(2) 吸着量, 脱着量および脱着率

破過曲線および脱着曲線から図積分により吸着量及び脱着量を求め、これから脱着率を計算した。紫外光用の結果を表1に示す。

表1 吸着量, 脱着量, 脱着率の測定結果

条件	湿度(%)	吸着量(mg)	脱着量(mg)	脱着率(%)
暗	25	794.9	633.1	79.7±1.7
明	25	829.0	635.7	77.9±2.2
暗	40	572.1	453.1	79.2±3.2
明	40	616.2	475.6	78.0±1.6
暗	70	325.7	198.9	61.2±3.7
明	70	384.3	282.1	73.4±2.8

表中の吸着量は(セルに通じた蒸気量 - 破過した蒸気量)で求めているため、計算上は光触媒による分解量は吸着量に含まれる。一方、見かけの脱着量はシリカゲル層出口から検出された溶剤の量であり、光触媒で分解されたものは検出されないため脱着量には含まれない。その結果、同じ条件下では、明条件の方が暗条件よりも吸着量, 脱着量ともに大きくなった。吸着量が増加したのは光触媒の分解の効果によるものと考えられる。そうであれば、脱着量は明条件の方が少なくなることが予想されるが、実験結果では脱着量も明条件の方が暗条件よりも大きくなる傾向があった。これは、明条件では光の照射によりセル内の温度が上昇するため、脱着時の温度も明条件の方が高くなり、脱着量が増加したことが考えられる。また、湿度 25%, 40%で行った実験では、明条件と暗条件の脱着率に大きな差はなかったが、湿度 70%で行った実験では明条件の方が暗条件よりも脱着率は高かった。明条件と暗条件のそれぞれの吸着量と脱着量の差が暗条件の方が明条件よりも大きかったことから、高湿度で吸着した場合、暗条件では乾燥空気のみではシリカゲルに吸着したメタノールが完全に脱着されず、シリカゲル内に残っていることが考えられ、そのために明条件よりも脱着率が低くなったと考えられる。

(3) 再生法の検討

当初、流量 30 L/min のとき、約 140 分間の脱着を行うと出口濃度がほぼ 0 ppm となっていたことから、この条件で脱着を行った。

可視光用光触媒シリカゲルを使用して吸・脱着を繰り返し行った実験では、最初の吸着のときの吸着量が最も大きく、2 回目以降は当初の吸着量は得られなかった。そこで次に、より分解性能が高いと考えられる紫外光用光触媒を用いて実験を行ったが、結果は同様であった。脱着空気には、吸着と同じ加湿空気を使用しており、水蒸気が含有されているため、シリカゲルには水も吸着する。そのため、次に行う吸着実験では、水がシリカゲルに吸着している状態からメタノールと水が競合吸着することになるため、水が吸着していた分メタノールの吸着量が減少したと考えられた。そこで、脱着実験後に乾燥空気を用い、1 晩(約 18 時間)通気すると、以後の破過時間は 1 回目とほぼ同じとなった。このため、以降の実験はこの条件で行った。図2 - 4 もこの条件で得られた結果である。以上のことから、乾燥空気を用いて一晩脱着操作を行うことにより、本実験で用いた光触媒溶射シリカゲルは再生利用が可能になると考えられる。

(4) 破過曲線に及ぼす流量の影響

環流の影響

本研究では、防毒マスクの吸収缶を想定したため、流量は基本的には 30 L/min で行ったが、この条件では分解が遅いことがわかった。そこで、メタノールと光触媒の接触時間約を長くし、分解の効果を定量的に把握するため、流量を小さくし、吸着材通過後の空気の一部を循環させて吸着実験を行った。最終流量が 10 L/min と 20 L/min の場合の破過時間を比較すると、最終流量が 1/2 倍になると破過時間は 2 倍となり、循環による影響はみられなかった。しかし、最終流量が 10 L/min と 5 L/min の結果を比較すると破過時間は 2 倍にはならなかった。また全体流量 5 L/min で循環なしと循環ありの破過曲線を比較すると、循環ありの方が破過時間は長くなった。

流量の影響

循環して接触時間は大きく変化しないため、空気を循環させずに全体の流量のみを 30 L/min から 3 L/min まで変えて破過時間を測定した。その結果、流量が 3 L/min のときは破過時間は長くなり、明条件では実験から約 500 分経過しても出口濃度は入口濃度に到達していなかった。ただし、この時点でも、出口濃度は緩やかに上昇していたため、吸着時間をさらに長くし、実験開始から約 12 時間後にも出口濃度を測定した。しかし、入口濃度 300 ppm には到達せず、250 ppm 前後で一定となった。

メタノールの吸着量は湿度の影響を受ける。そこで、流量を 3 L/min とし、湿度 52.6% と 43.5% で実験を行ったところ、高湿度の方が早く破過した。しかし、実験開始から 12 時間後はいずれも定常状態となり、入口濃度と出口濃度の差は約 50 ppm とほぼ同じとなったため、光触媒によるメタノールの分解に

は湿度の差の影響はなかったと考えられる。

(5) 分解速度定数

流量が小さいほど、光触媒による分解の効果が顕著に表れる。そこで次に、最終流量 3 L/min のときの結果から、以下の方法で分解速度定数を求めた。

図5に、吸着と分解が同時に進行する場合の破過曲線を模式的に示す。この図で、 C (ppm)は出口濃度、 C_0 (ppm)は入口濃度である。破過すると出口濃度は上昇するが、分解が同時に進むため、出口の濃度は入口濃度に到達する前に定常になる。この差($C_0 - C$)が吸着層を通過する際の分解量に相当する。

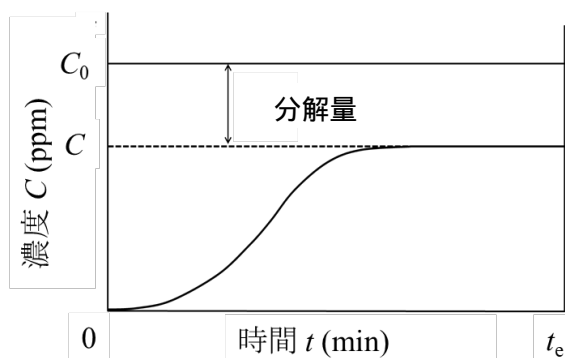


図5 吸着と分解が同時に進行する場合の破過曲線の模式図

定常になった後の物質収支より、次式が成立する。

$$C_0 k = \frac{Q}{V} (C_0 - C) \quad (1)$$

ここで、 V (L)は充填容量、 k (s^{-1})は分解速度定数、 Q (L/s)は流量である。(1)式に、 $V = 0.076$ L、 $Q = 3$ L/min、 $C = 249.3$ ppm、 $C_0 = 300$ ppm を代入して分解速度定数を計算すると $k = 0.11$ (s^{-1})となった。また、分解が一次反応と仮定すると、速度論から、

$$Q \frac{dC}{dt} = -kVC \quad (2)$$

となるため、シリカゲル層を空気が通過する間の物質収支から、

$$dC = -kC \frac{V}{Q} \quad (3)$$

が成立する。(3)式に実験条件を当てはめると $dC = -50.2$ ppm となり実験値と一致した。また、(3)式で流量 30 L/min を代入すると $dC = 5.0$ ppm となる。図2および図4のデータはばらついてはいるが、入口濃度から約 5 ppm 低いところで定常状態となっており、この値も実験値と一致していた。以上の結果から、上の計算で求めた光触媒溶射シリカゲルのメタノール分解速度定数は、 0.11 (s^{-1})であることが示された。

(6) 光触媒溶射シリカゲルの作業環境への応用

本研究では、当初光触媒溶射シリカゲルの防毒マスクへの利用を考えた。このため、検定で使用される濃度 300 ppm、流量 30 L/min で吸着を行い、出口の濃度を許容濃度である 200 ppm 以下になるような条件を最終目標として検討を行ったが、光触媒によるメタノールの分解速度は期待していたものよりも遅く、本研究で用いた光触媒溶射シリカゲルで出口濃度をメタノールの許容濃度の 200 ppm 以下にまで下げるには流量をさらに下げ、吸着材の量を増加させる必要があることがわかった。したがって、本装置において吸着材の改良を行っても、防毒マスクへの応用は難しいと考えられる。しかしながら、この条件におけるメタノールの分解速度定数が求められたため、たとえば、換気が制限されているような作業場での処理装置など環境浄化装置としての利用は可能と考えられる。その場合でも、メタノールと光触媒との接触面積を増やすなど、分解速度を大きくする工夫が必要となるので、これらについては今後の検討課題である。

<引用文献>

- Nelson GO, Harder CA (1974) : Respirator cartridge efficiency studies : V. Effect of solvent vapor. Am Ind Hyg Assoc J 35 : 391-410
 樋口 友彦、原賀 久人、吉永 宏、梅田 陽平、山崎 健之 (2009) : 光触媒溶射被膜を用いた生活空間浄化製品の開発。フジコー技報-「創る」17: 49-55
 Huang Y, Ho SSH, Lu Y, Niu R, Xu L, Gao J, Lee S (2016) : Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect. Molecules 21,56;doi:10.3390/molecules21010056.
 保利 一、田中勇武、秋山 高(1985) : 活性炭固定層における混合有機溶剤蒸気の破過時間の簡易推算法。日本化学会誌 1985: 2087-2093

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

【雑誌論文】(計 1件)

- Hori H, Hinoue M, Ishimatsu S, Fueta Y, Ishidao T, Takabatake K, Yakiyama N, Yamamoto K: Decomposition characteristics of toluene vapor using titanium dioxide photocatalyst and zeolite thermally sprayed on an aluminum fiber filter, JUOE, 査読有,38 : 2016, 305-309.

〔学会発表〕(計 11 件)

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, 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, 第 90 回日本産業衛生学会, 東京ビッグサイト TFT ビル, 東京都江東区, 2017 年 5 月 11 - 13 日

田中 沙穂, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 焼山なつみ, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一, 光触媒溶射フィルターを使用したトルエン蒸気の濃度減衰, 第 3 4 回産業医科大学学会, 産業医科大学, 福岡県北九州市, 2016 年 10 月 1 日

下野 姫奈, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 山本 忍, 焼山 なつみ, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一, 光触媒溶射シリカゲルのメタノールに対する吸着・分解特性, 第 3 4 回産業医科大学学会, 産業医科大学, 福岡県北九州市, 2016 年 10 月 1 日

下野 姫奈, 石松 維世, 笛田 由紀子, 樋上 光雄, 焼山なつみ, 山本清司, 坂口昇平, 保利 一, メタノールに対する光触媒溶射シリカゲルの吸・脱着特性および再生法の検討, 第 8 9 回日本産業衛生学会, 福島市働く婦人の家, 福島県福島市, 2016 年 5 月 24 - 27 日

下野 姫奈, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 焼山 なつみ, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一, 光触媒用者シリカゲルに対するメタノールの吸・脱着特性, 第 3 3 回産業医科大学学会, 産業医科大学, 福岡県北九州市, 2015 年 10 月 3 日

田中 沙穂, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 焼山 なつみ, 山本 清司, 坂口 昇平, 保利 一, セピオライトを吸着材として用いた光触媒溶射フィルターの有機溶剤蒸気の分解特性, 第 3 3 回産業医科大学学会, 産業医科大学, 福岡県北九州市, 2015 年 10 月 3 日

下野 姫奈, 石松 維世, 笛田 由紀子, 樋上 光雄, 焼山なつみ, 山本清司, 坂口昇平, 保利 一, メタノール蒸気的光触媒用者シリカゲルに対する破過および脱着特性, 第 5 5 回日本労働衛生工学会, 函館国際ホテル, 北海道函館市, 2015 年 10 月 21 ~ 23 日

下野 姫奈, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 石田尾 徹, 保利 一, 光触媒溶射シリカゲルのメタノール蒸気に対する破過・再生特性, 第 8 8 回日本産業衛生学会, グランフロント大阪, 大阪府大阪市, 2015 年 5 月 13 日 ~ 18 日
下野 姫奈, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田 由紀子, 樋上 光雄, 保利 一, 焼山なつみ, 山本清司, 坂口昇平, 光触

媒シリカゲル層に対するメタノールの破過及び脱着・分解特性, 第 54 回日本労働衛生工学会, 梅田スカイビル, 大阪府大阪市, 2014 年 11 月 12 ~ 14 日

下野 姫奈, 石田尾 徹, 石松 維世, 樋上 光雄, 笛田 由紀子, 保利 一, 光触媒溶射シリカゲルに対するメタノールの破過および再生特性, 第 32 回産業医科大学学会, 産業医科大学, 福岡県北九州市, 2014 年 10 月 4 日

石田尾 徹, 石松 維世, 樋上 光雄, 笛田 由紀子, 焼山なつみ, 山本清司, 坂口昇平, 保利 一: 光触媒溶射フィルターによる VOC 分解特性, 第 87 回日本産業衛生学会, 岡山シテイミュージアム, 岡山県岡山市, 2014 年 5 月 21 ~ 24 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保利 一 (HORI, Hajime)

産業医科大学・産業保健学部・教授

研究者番号: 70140902

(2) 研究分担者

石田尾 徹 (ISHIDAO, Toru)

産業医科大学・産業保健学部・講師

研究者番号: 90212901

樋上 光雄 (HINOUE, Mitsuo)

産業医科大学・産業保健学部・助教

研究者番号: 40588521

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山本 清司 (YAMAMOTO, Kiyoshi)