

# 未利用有機材料の活用・処理技術の開発に関する研究

—FRP 樹脂から揮散するスチレン低減化技術の開発—

## Development of technology to treat unutilized organic material

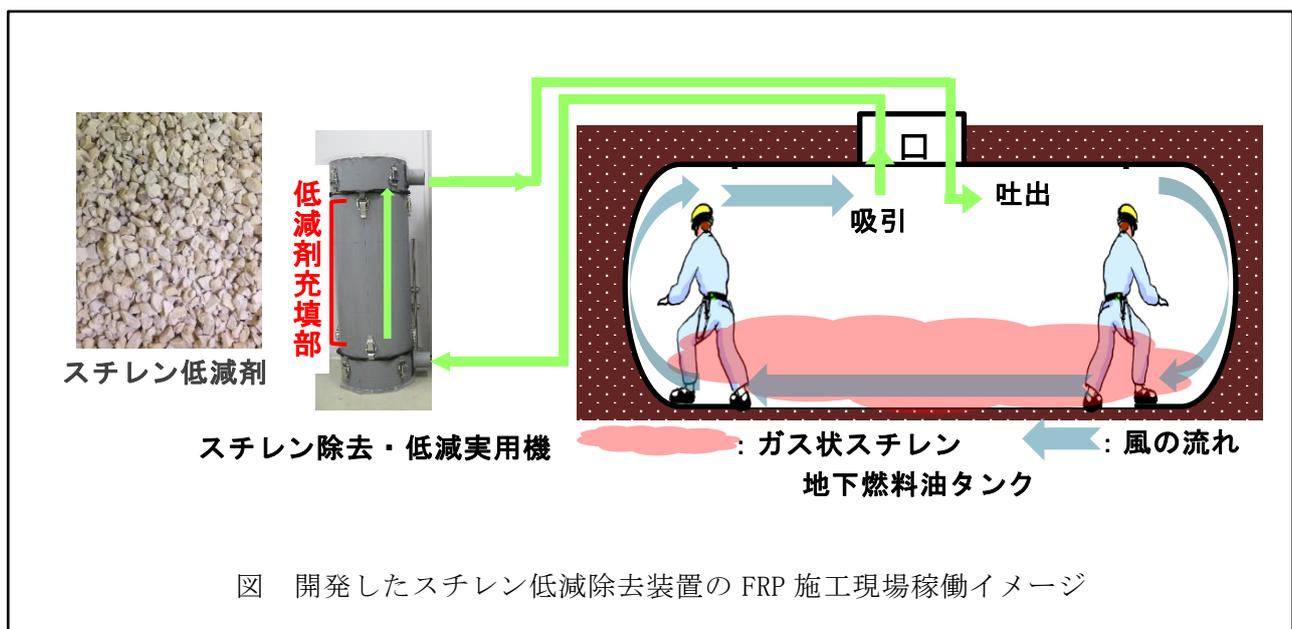
— Removing of toxic volatile organic compound —

菊地 徹、山口 信哉、工藤 一男\*、工藤 公太\*

(\*青森油化工業株式会社)

青森県内では住宅等の建設や改修、解体などが毎年1万戸以上施工されており、大量の材料が使用されるとともに、大量の廃棄物が発生している。住宅のバルコニーの床材や燃料タンクの漏洩防止材などに使用される繊維強化プラスチック（FRP）には、原材料だけでなく、製品に内在する状態で揮発性かつ有害なスチレンが含まれており、施工・解体時に揮散したスチレンに作業員が暴露されることによる健康被害が危惧されている。また、FRP 施工現場は閉鎖的であることが多く、内外の温度差による結露や作業員の発汗による高湿度化により作業効率が低下する問題もある。本研究では、スチレン濃度が非常に高くなる地下燃料タンクの FRP 施工現場の安全・安心な作業環境のために、スチレン濃度を 20ppm（作業環境管理濃度（労働安全衛生法））以下に低下させる効率的な除去・低減技術と現場内の除湿技術の検討および現場持込用の可搬型除去・低減装置の試作を行った。

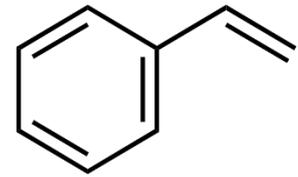
揮散するスチレンの除去・低減、除湿材として、モレキュラーシーブスと構造が類似している天然ゼオライトを加熱処理した安価な材料を開発した。また、現場で容易にスチレン除去・低減、除湿材を使うために、組み立て・分解を容易にする接続治具を開発し、可搬型のスチレン除去・低減実用機として作製した。



## 1. はじめに

住宅のバルコニーの床材やバスルームの部材、燃料タンクの漏洩防止材などに使用される繊維強化プラスチック（FRP）には、原材料だけでなく、製品に内在する状態で揮発性かつ有害なスチレンが含まれており、施工・解体時の作業員が揮散したスチレンに暴露することによる健康被害が危惧されている。また、前記 FRP 施工現場は閉鎖的であることが多く、内外の温度差による結露や作業員の発汗による高湿度化により作業効率が低下する問題もある。

本研究では、スチレン濃度が非常に高くなる地下燃料タンクの FRP 施工現場の安全・安心な作業環境のために、スチレンの効率的な除去・低減技術と現場内の除湿技術の検討および現場持込用の可搬型除去・低減装置の試作を行ったので、以下に報告する。



相対蒸気密度 3.6  
特定化学物質第 2 類  
作業環境管理濃度 20ppm

図 1 スチレン

## 2. ガス状スチレン除去材の検討

### 2. 1 工業生産物を用いたガス状スチレン除去材の検討①

#### 2. 1. 1 目的

ガス状スチレン除去材として、初めに工業用材料を検討した。

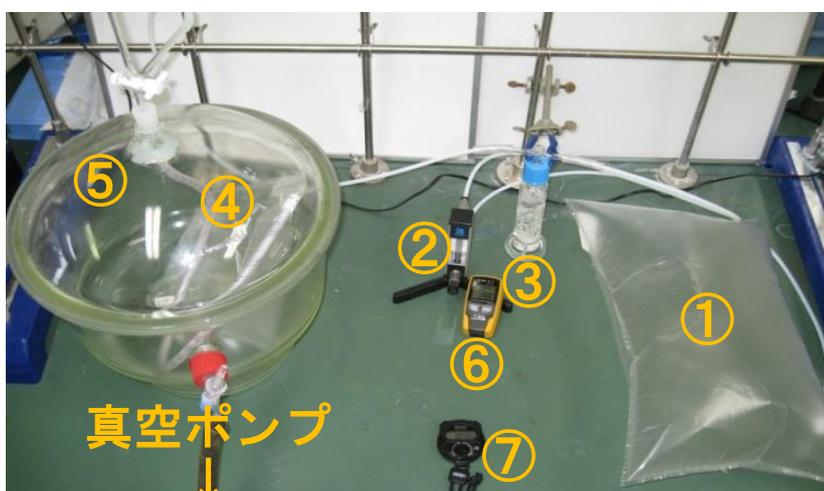
#### 2. 1. 2 実験方法

##### 2. 1. 2. 1 ガス状スチレン除去材として用いた工業用材料

ガス状スチレン除去材として、モレキュラーシーブス 3A、4A、5A、13X（1/16、関東化学社製）およびポリエチレングリコール（PEG）200、300、400（和光純薬社製）をそのまま用いた。

##### 2. 1. 2. 2 ガス状スチレンの除去試験

低濃度ガス状スチレンに対する除去材の除去能は、画像 1 の評価系を構築し、試験を行った。詳しくは、スチレン濃度 160ppm に調製した窒素ガス 10L が入ったフッ素系樹脂バックから、ガス状スチレン除去材（モレキュラーシーブスは 10g、PEG は 100mL）を入れた 100mL ガス洗浄瓶に、1 分間 1L の流速でガス状スチレン含有窒素ガスを 10 分間通気させ、通過ガスを空のフッ素系樹脂バックに捕集した後、スチレン用検知管（No.124L、ガステック社製）で捕集ガスのスチレン濃度を測定した。また、ガス状スチレン除去・低減材の水蒸気の影響を確認するために、スチレン濃度 150ppm、20℃相対湿度約 87%の窒素ガスを用いて、同じ試験を行った。



- ①フッ素系樹脂バック（スチレン含有ガス 10L）
- ②ガス流量計
- ③100mL ガス洗浄瓶（スチレン除去・低減材入り）
- ④処理後ガス捕集用バック
- ⑤真空デシケータ
- ⑥温湿度計
- ⑦ストップウォッチ

ガスの流れ（1L/min）：

①→②→③→④

写真 1 除去材の低濃度ガス状スチレンに対する除去・低減能の評価系

高濃度ガス状スチレンに対する除去材の除去能は、図2の評価系を構築し、試験を行った。詳しくは、スチレンが入った100mLガス洗浄瓶に1分間1Lの流速で窒素ガスを通気し調製したスチレン濃度7000ppm窒素ガスを、モレキュラーシーブス5g充填したカラムまたはPEG100mLを入れた250mL洗浄瓶内に通気させ、3分（通気窒素ガス量3L）ごとにスチレン用検知管で通過ガスのスチレン濃度を測定した。



図2 除去材の高濃度ガス状スチレンに対する除去・低減能の評価系

### 2. 1. 2. 3 結果および考察

図3にスチレン濃度160ppm窒素ガスを、図4にスチレン濃度150ppm、20℃相対湿度87%窒素ガスをガス状スチレン除去材に通気させた時のガス状スチレンの除去結果を示した。低濃度ガス状スチレン（160ppm）窒素ガスに対する低減材のガス状スチレン除去率は、モレキュラーシーブス3A、4A、5A、13Xは順に99.7、99.6、98.3、99.7%を、PEG200、300、400は順に97.2、98.1、98.4%を示し、全てのモレキュラーシーブス、PEGがスチレン濃度を160ppmから20ppm（作業環境管理濃度）以下まで除去した。また、低濃度ガス状スチレン（150ppm）、かつ20℃相対湿度約87%窒素ガス通気におけるガス状スチレン除去率は、モレキュラーシーブス3A、4A、5A、13Xは順に100、100、97.3、99.7%の除去率を、PEG200、300、400は順に98.1、98.3、98.0%の除去率を示し、水蒸気による影響は見られなかった。

高濃度ガス状スチレン（7000ppm）窒素ガスを低減材に通気させた時は、モレキュラーシーブス13Xは窒素ガス12L通過時に20ppmになったが、他のモレキュラーシーブス、PEGは1回目の測定である3L通過時には20ppmを超える結果であった。

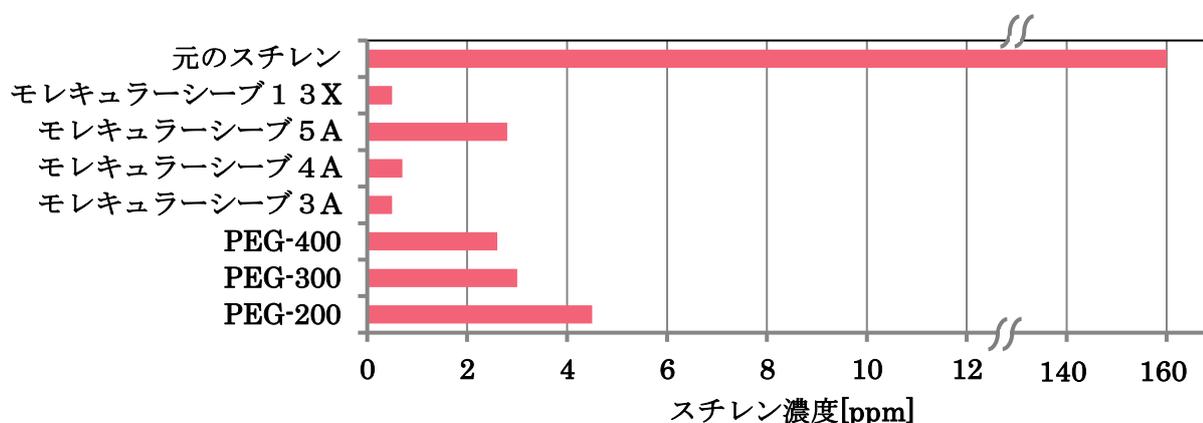


図3 各除去材のスチレン濃度160ppm窒素ガスに対するガス状スチレン除去結果

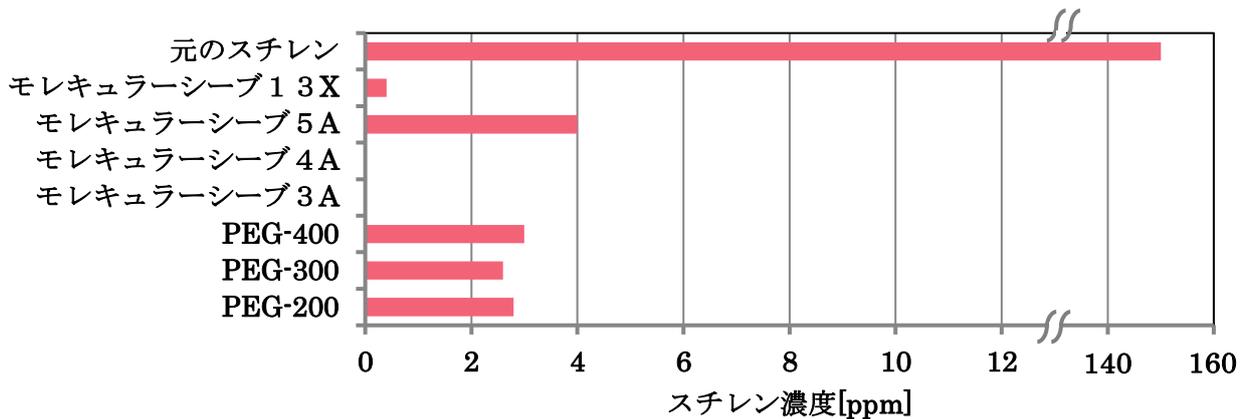


図4 各除去材のスチレン濃度 160ppm 窒素ガス、20℃相対湿度約 87%に対するガス状スチレン除去結果

## 2. 2 工業用材料を用いたガス状スチレン除去材の検討②

### 2. 2. 1 目的

実際の地下燃料タンク内 FRP ライニング作業現場のガス状スチレン濃度および相対湿度のモニタリング結果から、標準的な作業現場を 25℃、ガス状スチレン濃度 550ppm、相対湿度 80%と設定し、2. 1 で検討したガス状スチレン除去・低減材（工業用材料）について検討した。

### 2. 2. 2 実験

#### 2. 2. 2. 1 ガス状スチレン除去材として用いた工業用材料

2. 1 の実験結果を参考に、ガス状スチレン除去材としてモレキュラーシーブス 3A、4A、13X（1/16、関東化学社製）および PEG400（和光純薬社製）をそのまま用いた。

#### 2. 2. 2. 2 ガス状スチレンの除去、除湿試験

25℃、スチレン濃度 550ppm、相対湿度 80%の一定条件の空気（以下、調製空気）に対する除去材のガス状スチレン除去能は、図 5 の評価系を構築し、試験を行った。詳しくは、25℃、相対湿度 80%に設定した恒温恒湿器内に全ての機材を入れ、エアポンプと 2 基のニードルバルブ付き流量計により 25℃、スチレン濃度 550ppm、相対湿度 80%に調製した空気を、低減材 100mL を入れた 100 mL ガス洗浄瓶を 1 分間に 1L の速度で通気させ、設定時間ごとに通気空気中のスチレン濃度をスチレン用検知管 (No.124、ガステック社製) で測定し、相対湿度の経時変化を温湿度計で測定した。

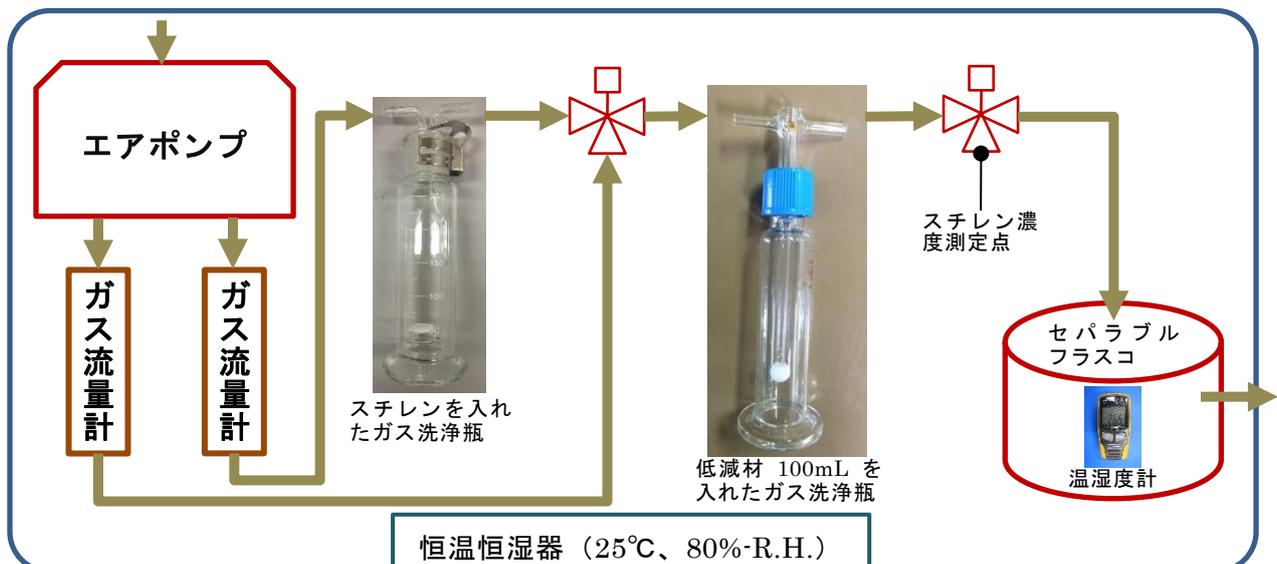


図5 除去材の 25℃、スチレン濃度 550ppm、相対湿度 80%の一定条件の空気に対するスチレン低減、除湿能の評価系

### 2. 2. 2. 3 結果および考察

図6に調製空気の通気開始からの経過時間と通過調製空気のスチレン濃度のグラフを、図7に経過時間と通過調製空気の25℃相対湿度を示した。モレキュラーシーブス3A、4AおよびPEG400はそれぞれ調製空気通気開始75、135および30分後にスチレン濃度20ppmに達したが、モレキュラーシーブス13Xは調製空気通気開始180分後においても20ppm未満であった。また、全ての低減材の通過調製空気の25℃相対湿度が、通気開始とともに急激に低下して経過時間10分間以内に20%以下まで達し、その後、PEG400は経過時間30分間までゆっくり相対湿度が低下した後を上昇し始め、モレキュラーシーブス3種は経過時間150分間においても相対湿度が低下し続けた。これら結果から、スチレン濃度が20ppmになるまでにモレキュラーシーブス3A、4Aは100g当たりスチレンを約192mg、269mg、水を1.12g、1.63g吸着し、13Xはスチレンを460mg以上、水蒸気を2.57g以上吸着できることが明らかになり、モレキュラーシーブス13Xがガス状スチレンと水蒸気を同時に除去する性能が高いことが分かった。

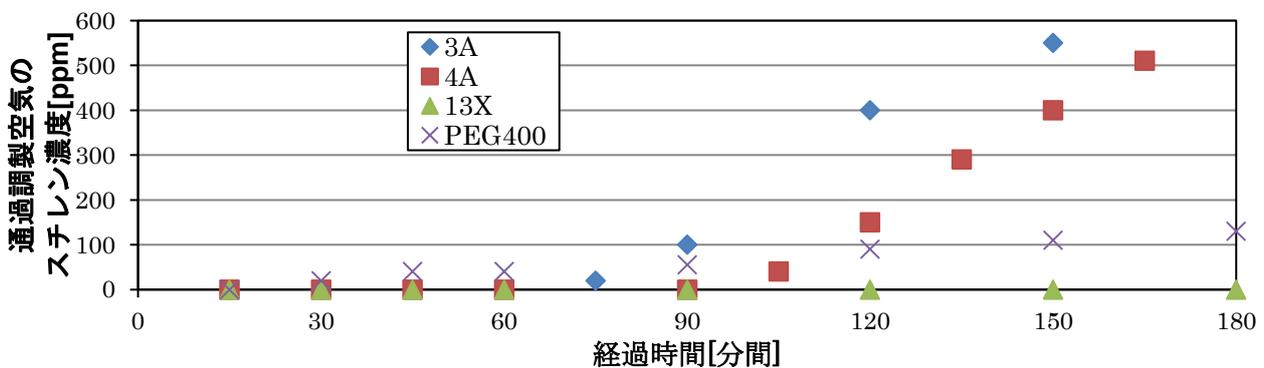


図6 調製空気通気開始からの経過時間と通過調製空気のスチレン濃度 [スチレン用検知管の検出下限値が20ppmのため、20ppm未満はスチレン濃度をゼロとした]

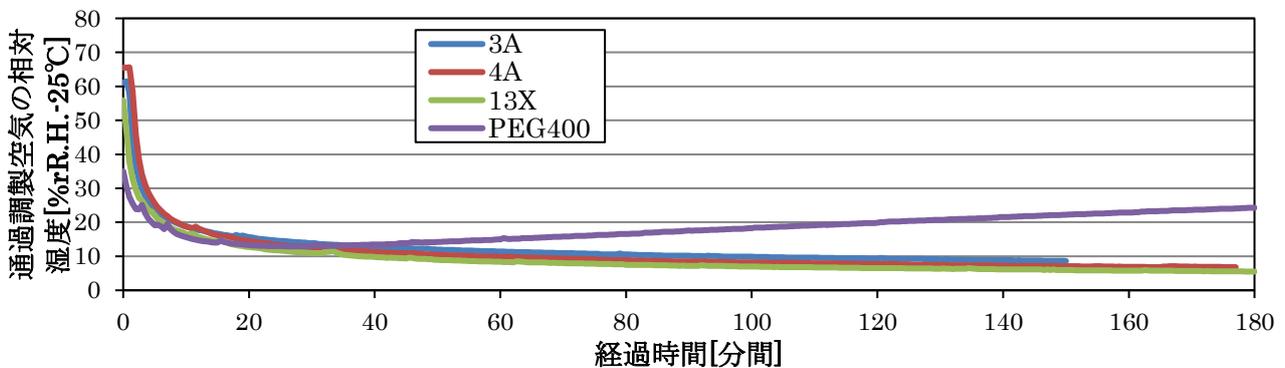


図7 調製空気通気開始からの経過時間と通過調製空気の25℃相対湿度

## 2. 3 天然ゼオライトを用いたガス状スチレン除去材の検討

### 2. 3. 1 目的

2. 2でガス状スチレン除去、除湿能の有効性が確認されたモレキュラーシーブス13Xは5kgで5万円程度の高価な材料であり、一般的な10kL地下タンクのFRP施工現場において4回程度スチレン濃度が500ppm程度まで上昇することを踏まえると、スチレン濃度500ppmを20ppmに低下させるためには20L(13kg程度)程度のモレキュラーシーブス13Xが必要となり、1回のFRP施工工事でスチレン除去・低減材に13万円程度の高額の費用が掛かることになる。そこで、ガス状スチレン除去、除湿材として、モレキュラーシーブスと類似した構造を有し、かつ20kgで2500円程度の価格の天然ゼオライトを検討した。

## 2. 3. 2 実験

### 2. 3. 2. 1 ガス状スチレン除去材として用いた天然ゼオライト

ガス状スチレン除去・低減材として、モルデナイト型ゼオライト（粒径 1-1.4mm、宮城県産）を用いた。

### 2. 3. 2. 2 加熱処理

セラミックス製耐熱容器に入れた天然ゼオライトを、真空ガス置換炉（KA-1300S、アドバンテック東洋社製）の炉内に入れ、油回転式真空ポンプを用いて炉内の空気の圧力を 30 ヘクトパスカル以下にした後、所定の加熱温度で 15 分間加熱処理し、引き続き 30 ヘクトパスカル以下を保持したまま炉内で 50°C以下まで冷却させた。

### 2. 3. 2. 3 ガス状スチレンの除去、除湿試験

2. 2. 2. 2 の“除去材の 25°C、スチレン濃度 550ppm、相対湿度 80%の一定条件の空気に対するスチレン低減、除湿能の評価系”を用いて天然ゼオライト系除去材のガス状スチレン除去、除湿を行った。なお、スチレン濃度測定はスチレン用検知管（No.124、ガステック社製）を用いた。

### 2. 3. 2. 4 結果および考察

未加熱処理および 150、200、247、300、400、480°Cで加熱処理したモルデナイト型ゼオライト（以下、順に MZ-NH、MZ150、MZ200、MZ247、MZ300、MZ400、MZ480）のガス状スチレンの除去、除湿試験結果を、表 1 に示した。表中のガス状スチレン捕集時間は検知限度 1ppm であるスチレン検知管を用いてゼオライト通過後の調製空気を測定した時にスチレンが検知されなかった 15 分間隔の通気開始からの経過時間であり、露店温度 0°C到達時間はゼオライト通過後の調製空気の露店の温度が 0°Cになる通気開始からの経過時間である。なお、露店温度とは、大気圧下で、水蒸気を含む空気の中にある物体の温度を下げていったときに、物体の表面に水の凝結が起こり始める温度であり、露店温度 0°Cの空気 1m<sup>3</sup>には水蒸気が 4.8g 含まれる。加熱処理を行っていない MZ-NH はガス状スチレン除去および除湿能ともに高くなかったが、加熱処理を行った MZ150~400 ではモレキュラーシーブス 13X と同等以上のガス状スチレン除去および除湿能を有することが明らかになった。



写真2 真空下 150°C加熱処理モルデナイト型ゼオライト

また、さらにスチレン以外の有機溶剤としてトルエン、キシレン、ジクロロベンゼン、アニリン、ピリジン、N.N-ジメチルホルムアミド、1,4-ジオキサソラン、エピクロロヒドリン、メチルエチルケトン、アセトン、クロロホルム、メタノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、二硫化炭素の各ガス体に対する検討も行った結果、これら全ての有機溶剤に対しても除去および除湿能を有することが明らかになった。

表 1 モルデナイト型ゼオライトのガス状スチレン除去・低減、除湿試験結果

	ガス状スチレン捕集時間[分間]	露店温度 0°C到達時間[秒]	ガス洗浄瓶に入れた量[g]
MZ-NH	15未満	到達せず	到達せず
MZ150	240	260*	260
MZ200	180	240*	240
MZ247	210	320*	320
MZ300	180	250*	250
MZ400	210	210*	210
MZ480	150	210*	210

\* : 露店温度 0°C到達後からガス状スチレン捕集時間まで露店温度 0°C以下を維持

## 2. 4 可搬型ガス状スチレン除去・低減装置の試作

### 2. 4. 1 目的

地下燃料タンクなどの FRP 施工工事は、主に設置場所で行われる工事であるため、ガス状スチレン除去・低減装置は設置場所に持ち込める可搬型で、かつ除去・低減材を容易に交換できる必要がある。また、ガス状スチレン除去材と除去・低減装置を広く普及するためには装置は安価にする必要がある。そこで、入手が容易、かつ安価な工業材料を主の材料として、軽量、かつ装置の組み立て、分解（除去材の交換）が容易な装置の作製を行った。

### 2. 4. 2 試作機

画像 3 に、規格化されている塩ビ製のダクト管、フランジ、家庭用のブロワーを用いて作製した試作機 1 を示した。フランジ同士の結合部分に、不織布とそれを支えるプラスチック製の網をリング状ゴムマットで挟んだ部品を設置し、低減材の流出を防止した構造にした。

共同研究企業の 10kL 地下燃料タンクの FRP 施工現場に試作機を持ち込み行った実証試験結果を表 2 に示した。表 2 の低減装置入口の記載値は処理ガス導入部直前のスチレン濃度を、低減装置出口の記載値はブロワー部直後のスチレン濃度である。低減材を 30L (20kg) 充填した試作機により、60 分間 (処理ガス量 60m<sup>3</sup>) 以上、処理ガス中のスチレン濃度を検知管の検出下限値 (1ppm) 以下に低減し、そして露店温度を 0℃未満に維持できることが明らかになったが、可搬型としての強度不足および家庭用ブロワーの長時間使用による故障が懸念されることもわかった。



写真 3 試作機  
[幅 300×高さ 1100mm]

表 2 試作機の現場実証試験結果 (スチレン濃度) [通気速度約 1 m<sup>3</sup>/分]

		スチレン濃度 [ppm]	
		低減装置入口	低減装置出口
処理開始 からの 経過時間 [分間]	1	80	0
	31	60	0
	51	150	0
	61	110	0
	76	装置停止	8

### 2. 4. 3 実用機

画像 4 に、塩ビ製 VP 管、10mm 厚アクリル製フランジ、外ねじ付きソケットを用いて作製した実用機を示した。処理ガスの送風装置は、長時間稼働可能な産業用ターボ型電動送排風機に変更した。厚さ 3mm のダクト管を厚さ 9.2mm の VP 管にすることにより断面係数を 4 倍強に増やして強度を強くし、また処理ガス導入部と低減材充填部、処理ガス排出部と低減材導入部は、各導入部、充填部に取り付けたスナップ錠を用いて固定するために開発した接続治具を介して接続することにより装置を軽量化するとともに、装置の組み立てや分解 (低減材の交換作業) を容易にした。また、装置内の気密性を保ち、低減材の流出を防ぐために外周に 20mm 幅で柔軟性のあるシリコンシーラントを塗り込んだ紙製口布を前記接続治具上に設置した。本実用機は表 3 に示したとおり、実用に耐える仕様となっている。

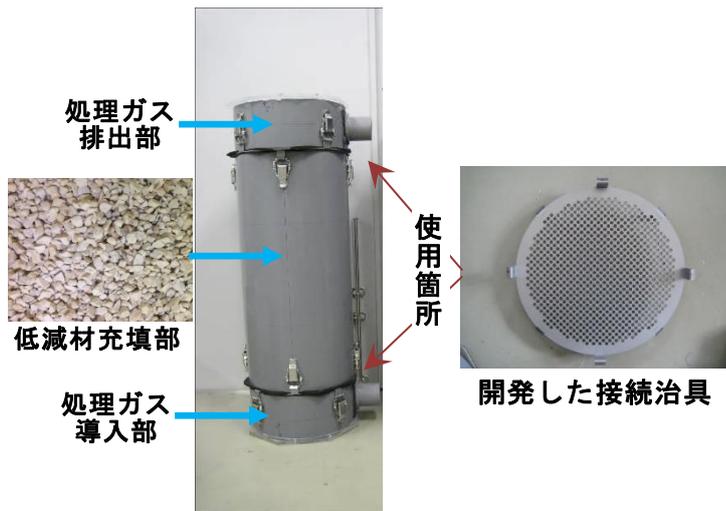


写真3 実用機[幅318×高さ944mm]

表3 試作機的主要仕様

最大低減材充填量	42L
風量*	1.8m <sup>3</sup> /分
重量	20.5kg

\* : KDH3S(淀川電機社製)使用時

#### 4 まとめ

本事業では、地下燃料タンクのFRP施工現場において問題となっているガス状スチレンの除去・低減及び除湿技術について検討を行い、工業用材料ではモレキュラーシーブス13X、天然系材料では加熱処理した天然ゼオライトが揮散するスチレンの除去・低減および除湿材としての性能を有することを明らかにした。また、広く流通している工業製品と簡単な構造の接続治具を組み合わせることにより、現場持ち込み、容易な組み立て・分解が可能である実用レベルの装置を作製した。

開発した加熱処理天然ゼオライトは、スチレンの他、14種類の毒性揮発性有機溶媒や揮散したガソリンの除去・低減にも有効であることを明らかになっており、今後のスチレン以外への用途の拡大が見込める材料である。