

## 技術解説

有機ガス用防毒マスク吸収缶の  
加熱再生法の検討A Thermal Regeneration Method of A Respirators  
Cartridge for Organic Vapors産業医科大学産業保健学部  
環境マネジメント学科  
教授工学博士 保利 一  
Hajime Hori

## 1. はじめに

有機溶剤は、シンナーをはじめ、塗料、洗浄剤、接着剤など作業現場で広く使用されている。平成27年度の有機溶剤の特殊健康診断受診労働者数は60万人を超え、特殊健康診断対象作業の中で最も多い業種になっている<sup>1)</sup>。有機溶剤を使用する作業場で、高濃度ばく露が考えられる作業では、作業者の健康障害を防止するため防毒マスクが使用される。有機溶剤作業で使用される有機ガス用の防毒マスクには、活性炭を充填した吸収缶が使用されている。活性炭は、多くの有機溶剤蒸気について強い吸着親和性を有しているが、吸着能力には限界があり、吸収缶の容量を超えて使用すると蒸気が缶から漏洩してくる。これを破過(Breakthrough)という。破過すると作業者は漏洩した蒸気を吸入することになるので、蒸気が破過する前に吸収缶を交換する必要がある。

活性炭は、多くの有機溶剤について優れた吸着能力を有しているが、低沸点で極性の高い溶剤に対する吸着性能は低く、特にメタノールについてはきわめて短時間で破過することが知られている<sup>2)</sup>。このような溶剤を使用している作業現場で有機ガス用の防毒マスクを使用する場合、頻繁に吸収缶を交換する必要があるが生じる。吸収缶は、現在使い捨てにされているが、吸収缶の再生利用ができれば、経済面でも資源の有効利用面でも望ましいと考えられる。

有機溶剤の活性炭への吸着は主に物理吸着であり、加熱すると吸着容量は減少するため、溶剤は脱着される。活性炭との親和性が低い物質は吸着しにくく、破過時間が短い、逆に加熱により脱着しやすいことが考えられる。そこで、破過時間が短い有

機溶剤について、吸着・加熱脱着を繰り返し行い、防毒マスクに使用されている活性炭の再生利用が可能か否かについて検討した<sup>3, 4)</sup>。

## 2. 材料

## 1) 有機溶剤

本研究では、作業現場での使用頻度が高く、かつ活性炭との吸着親和性が比較的弱いメタノール、アセトン、ジクロロメタン、イソプロピルアルコール(IPA)および酢酸メチルの5種類を使用した。いずれも和光純薬工業株式会社またはナカライテスク株式会社の特級試薬(純度99.0~99.5%)を用いた。

また、労働現場で使用されている有機溶剤は、単体ではなく複数の溶剤を混合して使用されていることが多い。そこで、作業環境でよく使用されるトルエンとメタノールの2成分系混合有機溶剤蒸気についても吸・脱着特性を検討した。



Fig.1 A photo of a respirator cartridge used in this study(CA-104NII, Shigematsu Works)

## 2) 吸収缶

本研究で使用した吸収缶は直結式小型防毒マスク用吸収缶(CA-104N II/OV 有機ガス用、重松製作所)である。吸収缶の写真を図1に示す。この吸収缶には活性炭が充填されている。

### 3. 実験装置および方法

図2に装置の概略図を示す。装置は、空気恒温槽の中に設置され有機溶剤蒸気発生装置(2)、湿度調整用加湿器(11)、ホルダーに入った吸収缶(4)および加熱装置(リボンヒーター)(6)とからなっている。

25°Cの恒温槽内で、有機溶剤を入れた容器(2)に空気をバブリングして溶剤蒸気を発生させ、これを湿度を調整した空気(流量 20 L/min)で所定の濃度になるよう希釈した。濃度が定常になった後、吸収缶をホルダーに装填し、オートガスサンプルセレクター(GSS-5000-08、ジーエルサイエンス)(8)およびオートガスサンプラー(GS-5000A、ジーエルサイエンス)(9)を用いて吸収缶前後の空気を採取し、FID付ガスクロマトグラフ(GC-17A、島津製作所、以下GCと略す)(10)で蒸気濃度を測定することにより破過曲線を求めた。破過濃度は各溶剤の許容濃度(メタノール、アセトンおよび酢酸メチル:200 ppm、ジクロロメタン:50 ppm、イソプロピルアルコール:最大許容濃度として 400 ppm)<sup>5)</sup>とし、破過濃度に達した時点、または吸収缶がほぼ飽和になった時点で溶剤の供給をやめ、脱着用の空気を流しながら吸収缶を加熱し、吸着していた溶剤を脱着した。脱着蒸気濃度を吸着時と同様にモニターしながら、脱着空气中に溶剤蒸気がほとんど検出されなくなるまで脱着し、その後、常温まで吸収缶を冷却したのち、次の吸着実験を行った。

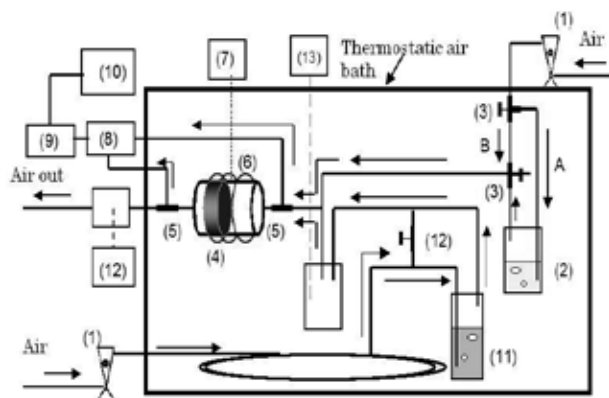


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus.  
1. Rotameter, 2. Vapor generator, 3. Three way cock, 4. Respirator cartridge, 5. Sampling port, 6. Ribbon heater, 7. Temperature controller, 8. Auto gas sample selector, 9. Auto gas sampler, 10. FID-gas chromatograph, 11. Humidifier, 12. Humidity control valve, 13. Thermohygrometer

防毒マスクの吸収缶には、除毒性能を表す破過曲線図が添付されているが、吸収缶の有機溶剤に対する破過時間は、溶剤の種類、濃度、呼吸量、湿度など、多くのパラメータに依存する<sup>2, 6-8)</sup>ため、使用中に破過時間を精度よく予測することは困難である。しかし、吸収缶に溶剤蒸気が吸着すると、その分だけ吸収缶は重くなるので、吸収缶の重量変化から、残存吸着容量をある程度推定できる可能性がある。そこで、一部の実験については、吸収缶の重量変化と破過の関係を調べるため、吸着前、破過時および脱着後に吸収缶の重量を分析天秤(BP210D、ザルトリウス)で測定した。

### 4. 結果および考察

#### 1) 単一有機溶剤

##### (1) 脱着温度の影響

図3にメタノールの破過曲線および脱着曲線を連続的にモニターした結果の例を示す。蒸気を吸着温度 25°C、吸着湿度 20%、流量 20 L/min、吸着濃度 1400 ppm で出口の濃度が一定に達するまで吸着させたあと、吸収缶を裏返して、温度 25°Cにおける相対湿度 50% (絶対湿度約 0.01kg/kg)に相当する加湿空気を流しながら、脱着温度 25°C、45°Cおよび 65°Cで脱着を行った。図に示すように、脱着温度 25°C以外は、脱着開始後吸収缶出口の蒸気は急速に上昇したのち減少し、最終的にメタノールは検出されなくなった。

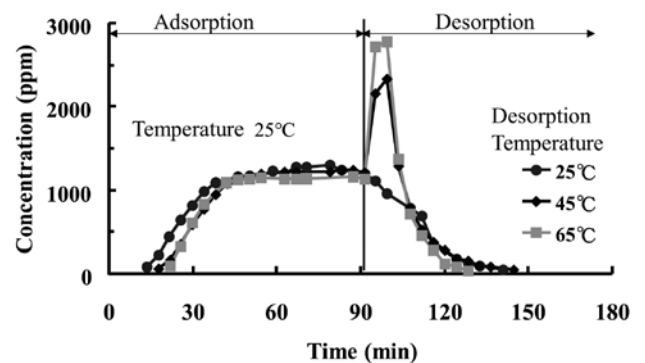


Fig.3 An example of breakthrough and desorption curves.

図から、脱着温度が高いほど脱着曲線のピーク濃度は高く、脱着速度が大きいことがわかる。温度は高いほど効率的に再生できると考えられるので 90°Cでも実験

を行ったが、吸収缶の変形等が見られたため、以下では 65°C に固定して脱着実験を行うこととした。

### (2) 吸着空気の湿度の影響

図 4 に相対湿度 20% と 70% の空気でメタノール蒸気の吸・脱着を繰り返した結果を示す。いずれも再生した吸収缶の破過時間は、新品(1 回目)に比較すると短くなっていた。他の溶剤についても、一般に、吸着時の空気の湿度が高いほど破過時間は短くなった。これは、同じ吸着活性点を有機溶剤蒸気と水蒸気が競合吸着するからである。特にメタノールの場合、湿度 70% で吸着・再生した吸収缶は、2 回目以降は吸着を開始するとすぐに破過したため、高湿度で使用した吸収缶の再生使用は困難であることがわかった。

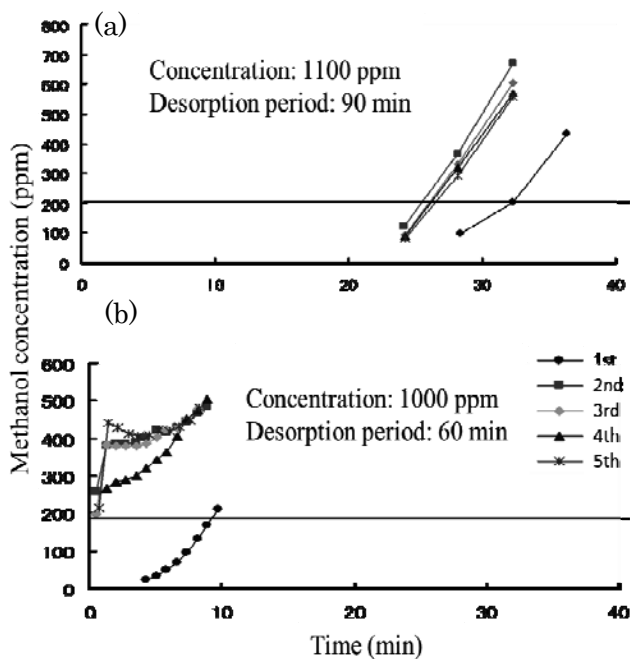


Fig.4 Effect of relative humidity on breakthrough curves of methanol. Adsorption and desorption air humidity: (a) 20%, (b) 70%

### (3) 脱着空気の湿度の影響

吸着時の湿度を 50% に固定し、脱着空気の湿度を 25°C 換算で 20%、50%、70% と変えて破過時間を調べた。アセトンの結果を図 5 に示す。脱着湿度 20% では再生後の破過時間は短くなったが、湿度 50% 以上では破過時間の短縮は認められなかった。他の溶剤でも同様であったが、特にアセトンの場合は、図に示すように、湿度 70% では破過時間は未使用の場合よりもやや長くなる傾向が認められた。したがって、(2) で破過時間が

短縮したのは、吸着時の湿度の影響が大きく、脱着時の湿度の影響ではないことがわかった。

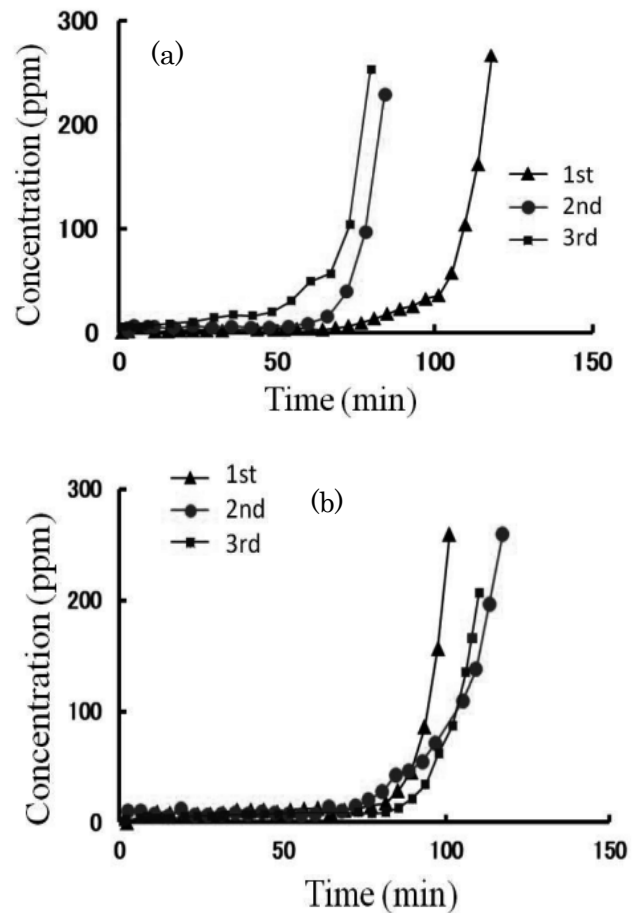


Fig.5 Effect of relative humidity of desorption air on breakthrough curves. Adsorption air humidity: 50%, Desorption air humidity: (a) 20%, (b) 70%

高湿度で加熱脱着すると、大量の水蒸気が吸収缶を通るため、活性炭に水が吸着し、再生吸収缶の破過時間は短くなることが予測されるが、実際にはそのような現象は見られなかった。この理由としては、以下のことが考えられる。水の飽和蒸気圧は 25°C で 3.166kPa (23.756 mmHg) であり、この値を濃度に換算すると 31254 ppm となる。よって 25°C、湿度 50% の条件下では水蒸気の濃度は約 15630 ppm となる。この値は本研究で用いた有機溶剤蒸気の濃度よりもはるかに高く、吸収缶に入る水の量は有機溶剤よりもはるかに大きいことになる。このため、加湿空気で脱着を行うことで、脱着空気中の水蒸気がメタノールを置換吸着し、脱着がより進行したと考えられる。また、相対湿度は温度に大きく依存し、たとえば 25°C で湿度 50% であっても、65°C では 10% 以下と低くなっているうえ、活性炭の吸着容

量は、温度が高くなるほど小さくなるので、吸収缶に吸着可能な水分の量は 25℃ときの水分吸着量と比較すると、はるかに小さいと考えられる。その結果、高湿度で脱着すると、置換脱着により、溶剤蒸気の脱着は進行するが、再生された活性炭の吸着容量は大きく減少せず、繰り返し吸・脱着をおこなっても破過時間に大きな変化はなかったと考えられる。

#### (4) 吸着量と脱着量

破過曲線および脱着曲線を積分することにより、吸着量、脱着量を求めることができる。メタノールについては、破過曲線が再生によって変化しなかったため、破過曲線から計算した吸着量も再生によって変化しなかった。一方、脱着曲線から求めた脱着量は、メタノールについては吸着量と脱着量に大きな差は見られなかったが、その他の溶剤では吸着量の方が大きく、中には吸着量が脱着量の 2 倍近くあるものもあった。この差の原因としては、これらの物質はメタノールよりも活性炭との親和性が大きいこと、出口の蒸気を GC で検出されなくなっても、吸収缶内に溶剤が残存していること、あるいは溶剤が活性炭と反応し、FID では検出されない無機ガス等に分解された可能性などが考えられる。前者については、吸着前後の吸収缶の重量変化を調べたが、吸着した水分量が不明のため、確認はできなかった。後者については、吸収缶下流側に CO-CO<sub>2</sub> メーターを取り付けることなどにより、確認可能と考えられるので、さらに検討する必要がある。

吸収缶の重量変化から計算したメタノールの吸着量と、破過曲線を積分して求めた吸着量は、1 回目は大きく変わらなかったが、2 回目以降では、重量変化から求めた吸着量の方が大きくなった。他の溶剤についても、メタノールの場合とほぼ同様の結果が得られている。これは、重量変化から求めた吸着量は、水と溶剤を含んだ吸着量であるのに対し、破過曲線は溶剤のみの吸着量で水分量が含まれないためと考えられる。したがって、重量変化から、吸収缶の残存除毒能力を推定することは困難と考えられる。

#### 2) 混合有機溶剤

図 6 に、メタノール 1300 ppm、トルエン 500 ppm の混合蒸気を湿度 70%、吸着温度 25℃、脱着温度 65℃で

吸・脱着を繰り返したときの破過曲線および脱着曲線を示す。先に破過したメタノールの濃度が約 1000ppm に達した段階で吸着を終了し、メタノールが検出されなくまで脱着を行った。吸・脱着を繰り返すと、メタノールの破過時間は次第に短くなっていた。一方、トルエンは破過は見られなかったが、この脱着時間では完全に脱着されなかった。このことから、吸・脱着を繰り返すことによりトルエンが吸収缶内に蓄積され、活性炭の吸着容量が再生回数とともに減少したため、メタノールの破過時間が短縮したと考えられる。ただし、回数を増やすと、破過曲線は次第に収束する傾向が見られ、破過時間もある程度以上短縮しなくなったことから、混合有機溶剤についても、新品よりも破過時間は短くなるが、ある程度再利用の可能性が示された。

### 5. 実用化への課題

メタノールは、作業現場で汎用されている有機溶剤であるが、有機ガス用の防毒マスクのメタノールに対する破過時間はきわめて短い。これらの溶剤を使用する作業場では、吸収缶を再生使用できれば経済的にも有利である。また、排熱を利用すれば、事業場内で再生できる可能性がある。ただし、実用化に向けてはいくつか課題がある。

まず、防毒マスクは、ばく露を防止するための最後の手段であり、その性能を担保するため、国家検定が行われている。したがって、国家検定に合格した吸収缶であれば、その性能は担保されているが、再生した吸収缶は、その保証が得られない。特に、作業場には、対象物質以外にも様々な物質が存在しており、加熱再生が容易ではない場合も考えられる。本研究で用いた有機溶剤は、活性炭との親和性が比較的弱い溶剤であったが、条件によっては、再生が十分とはいえない場合もあった。実際の作業現場では、様々な物質が混合物として使用されており、使用条件もさまざまであるので、安全性を担保することは必ずしも容易ではない。現場のニーズに応えるには、これらの溶剤に対して破過時間の長い吸着剤の開発が第一であるが、それに加えて、安全性を確保しつつ、吸収缶を再生利用する方法の実用化についての検討をさらに進める必要があると考えられる。

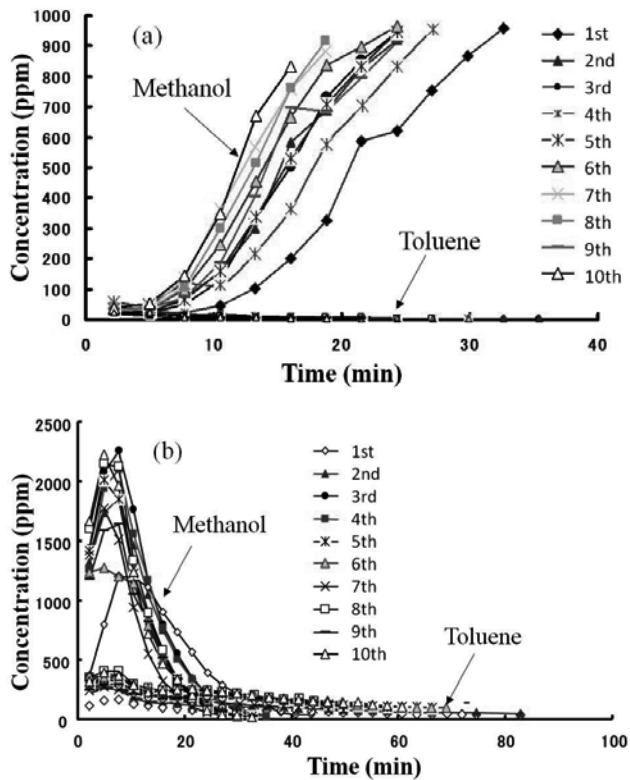


Fig.6 Breakthrough curves (a) and desorption curves (b) for methanol – toluene system when adsorption - desorption cycle was repeated up to 10 times.  
Concentration :methanol 1300 ppm,  
toluene 500 ppm, relative humidity: 70%.

## 参考文献

1. 厚生労働省労働基準局編 (2017) : 平成29年度労働衛生のしおり. 中央労働災害防止協会. 東京.
2. Nelson GO, Harder CA(1974): Respirator cartridge efficiency studies: V. Effect of solvent vapor. *Am Ind Hyg Assoc J* 35: 391-410.
3. 保利 一、石田尾 徹、石松維世(2002): 有機溶剤を吸着した防毒マスク吸収缶の加熱再生法の検討. *呼吸保護* 16(2): 21-27.
4. Hori H, Ishidao T, Ishimatsu S(2003) : Thermal regeneration method of a respirator cartridge for organic vapors. *J International Soc Respiratory Protection* 20 : 37-44.
5. 日本産業衛生学会(2017): 許容濃度等の勧告(2017年度). *産業衛生学雑誌* 59(5): 153-185.
6. Nelson GO, Harder CA(1976): Respirator cartridge efficiency studies: VI. Effect of concentration. *Am Ind Hyg Assoc J* 37: 205-216.
7. Nelson GO, Correia AN, Harder CA (1976): Respirator cartridge efficiency studies: VII. Effect of relative humidity and temperature. *Am Ind Hyg Assoc J* 37:280-288.
8. Nelson GO, Correia AN (1976): Respirator cartridge efficiency studies: VIII. Summary and Conclusions. *Am Ind Hyg Assoc J* 37:514-525.