

技術論文

光触媒溶射製品における環境浄化機能の実環境における評価 Evaluation of the environmental purification function in the photocatalyst product by thermal spraying method in the applied environment



技術開発センター
事業化開発室
係長 樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター
光触媒技術開発
リーダー 原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発室
室長 吉永 宏
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター
事業化開発室
主任 博士(工学) 裴 銀榮
Eunyoung Bae

技術開発センター
事業化開発室
主任 山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

要旨

弊社は溶射法による高い環境浄化機能を持った光触媒製品を開発している。また、それらの製品を使用し、実際の環境においての効果の実証評価を行っている。本報では抗菌床タイルによるトイレ内の細菌数、アンモニア濃度の低減効果の評価を行い、その有効性を実証した。また、空気浄化装置による喫煙室の VOC ガス濃度、浮遊菌数の評価を行い、浮遊菌数の低減効果を確認した。しかし、VOC ガスについてはタバコの油分による光触媒の被毒によって濃度削減効果が見られなかった。VOC 脱臭処理装置（ソーラーリアクター）では、工場排ガスの VOC ガス除去の評価を行い、間欠運転において VOC 濃度半減を確認した。現在、連続運転での VOC ガス除去性能について継続試験を行っている。

Synopsis:

FUJICO has developed a photocatalyst product with a high environmental purification function by using the thermal spraying method. Using this technology, we evaluated the performance of the product placed in real environment conditions. This report demonstrates the effectiveness of the number of bacteria in the restroom by antibacterial floor tile, and evaluates the reduction effect of the ammonia concentration. In addition, this report evaluates the effectiveness of the air filter in the smoking room on the VOC gas concentration and the number of floating bacteria and confirms a reduction in the number of floating bacteria. However, a concentration reduction effect of VOC gas was not observed in this report because of photocatalyst poisoning by the oil of the cigarette. We also carried out the VOC gas removal of the factory effluent gas with the VOC deodorization processor (solar reactor) and confirmed a half of VOC concentration by the intermittent operation. Currently, we are continuously examining the VOC gas removal efficiency by consecutive operations.

1. 緒言

弊社は、高速フレーム溶射による酸化チタンの溶射技術を確立して以来、様々な光触媒製品を開発してきた。特に、光触媒抗菌タイル、光触媒空気浄化装置としてすでに様々な製品を発売している。

光触媒抗菌タイルをトイレ等に設置することにより、尿やその他栄養分が細菌類によって分解されるこ

とで発生するニオイを、細菌を増殖させないことによって抑える効果がある。また、高齢者施設や病院等で免疫力が低下している入居者への病原菌、ウイルスとの接触を低減することで集団感染の抑制を行うことができる。

空気浄化装置は光触媒の有機物分解能によって空気中の VOC、悪臭成分、その他有害ガスを分解除去する

効果があり、加えて空気中に浮遊する細菌、ウイルスの除去能力も備えている

ユーザーにとってはラボデータ以上に、実地におけるデータが重要になるため、弊社では、実地での製品の評価を様々な場所で行っている。

そこで、これまでに実地評価を行った中から、抗菌タイル、空気浄化装置、ソーラーリアクターの3件についての評価結果を報告する。

2. 製鉄所内トイレにおける光触媒抗菌タイルによる除菌、消臭効果実証評価

2.1 製鉄所内トイレへの光触媒タイルの施工

弊社MaSSCシールドタイルを2011年10月30日に、製鉄所内バスターミナル男子トイレ、製鉄会社本社2F男子・女子トイレの3ヶ所に施工した。(Fig.1)



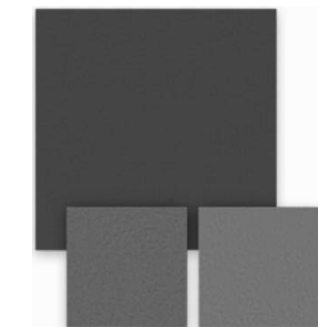
(1) Established tile remove

(2) Mortar construction



(3) Tile attachment

(4) Washing and mortar drying



FUJICO MaSSC Shield Tile

Fig.1 Photocatalyst tile construction to steel company toilet

2.2 光触媒抗菌タイルによる抗菌・脱臭効果評価方法

施工前と施工後1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月間の臭気および細菌数の調査を行い、弊社タイルのトイレ内の環境改善効果の実証評価を行った。臭気成分として、アンモニアガス濃度の測定を行い、付着細菌の調査は一般細菌、大腸菌群、黄色ブドウ球菌について拭取り検査を実施し、浮遊菌の調査では一般細菌、黄色ブドウ球

菌、真菌の測定を実施した。

アンモニアガスの測定は北川式検知管 900 美術館用アンモニア($10-80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を用いた。床面の付着細菌数分析はスワブによる拭き取り、選択培地を使用したコロニーカウントにより測定した。浮遊菌数分析はエアサンプラ ミドリ安全 BIOSAMP MBS-1000 を用いて浮遊菌を選択培地に捕集し培養後、コロニーカウントにより測定した。

2.3 製鉄所内バスターミナル男子トイレの評価結果

Fig.2 にバスターミナル男子トイレのサンプリング箇所を示す。

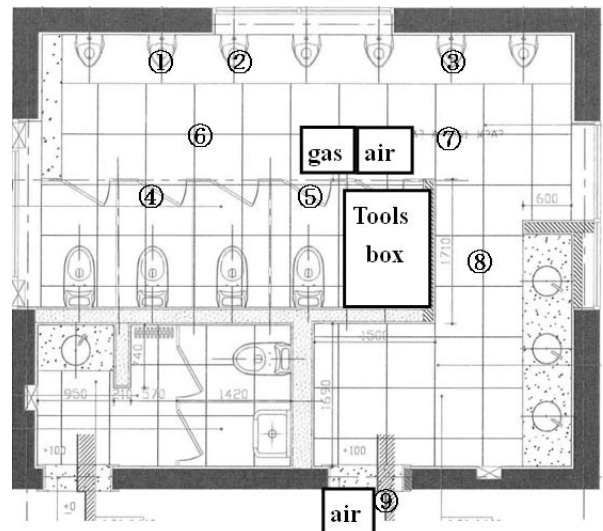


Fig.2 Bus terminal men's-toilet sampling point

調査時の状況

設置前 (6/30)

- 清掃が十分ではなく、多くのごみが確認される。
- 芳香剤のにおいが強いものの、特に気になる悪臭はなし。
- 調査途中に掃除が入る。

設置後1ヶ月 (12/5)

- アンモニアの臭気を強く感じる。
- 一部、水の出が悪い小便器があり、その小便器から臭気が発生している模様。
- 清掃が十分に行われておらず、タイル表面が汚れで覆われている部分が多い。

設置後3ヶ月 (2/9)

- トイレの水道が凍結しており、便器内に十分に水が流せない状況であった。
- 大便器は全て使用禁止であったものの、小便器は使用可であった。
- 小便器内から発生する臭気が室内に充満していた。

Table 1 Results of the number of adhesion bacteria on bus terminal men's-toilet floor

Sampling point	<CFU/100cm ² >		<CFU/100cm ² >		<CFU/100cm ² >		<CFU/100cm ² >	
	Before constructing		One month after constructing		Three month after constructing		Six month after constructing	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	Standard plate count bacteria	<i>Staphylococcus aureus</i>	Standard plate count bacteria	<i>Staphylococcus aureus</i>	Standard plate count bacteria	<i>Staphylococcus aureus</i>	Standard plate count bacteria
① Front of chamber pot	N.D.	1,300	N.D.	2,300	N.D.	12,000	N.D.	510
② Front of chamber pot	870	14,000	N.D.	7,800	N.D.	12,000	N.D.	810
③ Front of chamber pot	N.D.	460	N.D.	430	N.D.	18,000	N.D.	930
④ Closet bowl	N.D.	3,700	N.D.	6,200	N.D.	3,600	N.D.	3,500
⑤ Closet bowl	20	3,500	N.D.	11,000	N.D.	5,200	N.D.	2,300
⑥ Passage	N.D.	2,200	N.D.	1,600	N.D.	13,000	N.D.	6,500
⑦ Passage	N.D.	9,500	N.D.	490	N.D.	21,000	N.D.	480
⑧ Passage	N.D.	1,100	N.D.	120	N.D.	25,000	N.D.	380
⑨ Entrance	8,900	85,000	N.D.	50,000	N.D.	7,600	N.D.	16,000

※Coliform bacteria are no detection.

Table 2 Results of the number of floating bacteria in bus terminal men's-toilet

Sampling point	(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)	
	Before constructing		One month after constructing		One month after constructing		Six month after constructing	
	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi
Entrance	91	120	41	43	92	49	54	58
Front of chamber pot	238	96	46	36	110	87	110	63

※*Staphylococcus aureus* are no detection.

設置後 6 ヶ月 (5/10)

- 3 ヶ月前に比べ、清掃も行き届いている様子であった。
- 水道の凍結が解消しており、また水の出が悪い小便器も使用禁止の状態にあり、臭気の発生源を抑えられていた。

バスターミナル男子トイレの床面への付着菌の調査結果を Table 1 に示す。また、浮遊菌数の調査結果を Table 2 に示す。

菌の調査に関しては、清掃状況によって、タイルの性能が十分に引き出せている場合とそうでない場合に分かれる結果となった。バスターミナルのトイレは利

利用者が多いのに対して、清掃の回数が少ないため、タイル表面が砂などで覆われてしまっていることに起因して、汚れの多いところでは、光触媒反応が抑制され、菌数の発生も多くなる傾向にある。

しかしながら、施工前に確認された黄色ブドウ球菌(食中毒などを引き起こす)は、施工後の調査では確認できていないことから、衛生環境の観点からは十分な改善が行われていると言える。

特に一般タイルを施工している入口部分との差は明らかであり、通常環境で存在する菌の数からも大きく低減できている。

バスターミナル男子トイレのアンモニアガス濃度を Table 3 に示す。

Table 3 Results of ammonia gas concentration in bus terminal men's-toilets

Before constructing	One month after constructing	Three month after constructing	Six month after constructing
0.6ppm	0.47ppm	0.22ppm	0.08ppm

施工前に比べて、トイレ内のアンモニア濃度は改善している。しかし、アンモニアの閾値(鼻で感じることの出来る濃度)は0.1ppmであり、施工後1ヶ月と3ヵ月後では、この濃度以下まで依然として低減出来ていない。この理由として、1ヵ月後は水の出が悪い小便器があり、3ヵ月後は水道が凍結していたことにより、便器内の洗浄が十分に出来ていなかったため、その部分から臭気が発生していた点が挙げられる。

水量等が改善された6ヵ月後の調査時には、アンモニアの臭気も閾値以下となっている。

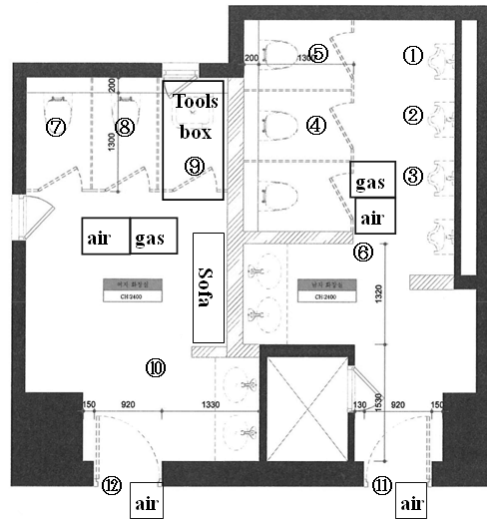


Fig.3 Office men's-toilet and women's-toilet sampling point

2.4 製鉄会社本社男子・女子トイレの評価結果

Fig.3 に本社男子・女子トイレのサンプリング箇所を示す。

本社男子・女子トイレの床面への付着菌の調査結果を Table 4 に示す。また、浮遊菌数の調査結果を Table 5 に示す。

Table 4 Results of the number of adhesion bacteria on office men's-toilet and women's-toilet floor

Sampling point	(CFU/100cm ²)		(CFU/100cm ²)		(CFU/100cm ²)		(CFU/100cm ²)	
	Staphylococcus aureus	Standard plate count bacteria	Staphylococcus aureus	Standard plate count bacteria	Staphylococcus aureus	Standard plate count bacteria	Staphylococcus aureus	Standard plate count bacteria
① Front of chamber pot	N.D.	23,000	N.D.	130	N.D.	210	N.D.	46,000
② Front of chamber pot	N.D.	1,500	N.D.	55	N.D.	110	N.D.	48,000
③ Front of chamber pot	N.D.	25,000	N.D.	20	N.D.	50	40	33,000
④ Closet bowl	N.D.	6,800	N.D.	220	N.D.	140	N.D.	23,000
⑤ Closet bowl	N.D.	330	N.D.	3,200	N.D.	2,000	420	120,000
⑥ Passage	N.D.	420	N.D.	260	N.D.	220	N.D.	130,000
⑩ Men's toilet entrance	N.D.	1,600	N.D.	230	N.D.	130	N.D.	430
⑦ Closet bowl	N.D.	4,300	N.D.	40	N.D.	220	N.D.	24,000
⑧ Closet bowl	N.D.	690	N.D.	210	N.D.	2,200	N.D.	2,800,000
⑨ Tools box	N.D.	440	N.D.	20	N.D.	300	N.D.	6,200
⑪ Passage	N.D.	530	N.D.	170	N.D.	400	N.D.	40
⑫ Women's toilet entrance	N.D.	710	N.D.	5,900	N.D.	190	N.D.	1,700

※Coliform bacteria are no detection.

Table 5 Results of the number of floating bacteria in office men's-toilet and women's-toilet

Sampling point	(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)	
	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi
Inside of men's toilet	157	104	41	31	46	31	170	31
Men's toilet entrance	71	98	43	27	17	17	36	26
Inside of women's toilet	145	145	36	26	20	17	30	19
Women's toilet entrance	81	133	35	45	7	22	45	72

※*Staphylococcus aureus* are no detection.

調査時の状況

設置前 (6/30)

- 芳香剤の臭いが強い。
- よく清掃が行き届いている。
- 特に排水口から逆流してくる臭いが強い。

設置後 1 ヶ月 (12/5)

- 清掃状態が良い。
- 芳香剤の臭いが強い状態は変わらず。

設置後 3 ヶ月 (2/9)

- タイルの一部に、変色有。

設置後 6 ヶ月 (5/10)

- 3ヶ月前に比べ、清掃も行き届いている様子であった。
- 調査中に、清掃が入る。

本社 2F トイレは、施工前の状態から見た目では非常にきれいな状態が保たれていた。しかし、実際に調査を行うと、予想以上に菌数が多い箇所が多く、トイレから別の場所へ菌が運ばれる危険性があったものの、弊社タイルを施工した後は、本社トイレ内の環境は大幅に改善されている。6ヶ月の調査では一部で菌数の上昇が見られたが、これは調査時に清掃が入ったことが影響したと思われる。清掃に使用したモップなどに付着した菌の影響で、一時的に菌数が増加したためである。

当社の抗菌タイルの施工後では、ほとんどの箇所で菌数を大幅に低減することができ、施工前にはみられ

た、黄色ブドウ球菌も検出されなくなった。本社 2F トイレはバスターミナルに比べて、清掃が行き届いているため、常にタイル表面が砂など汚れの付着が少なく光触媒反応に対し良好な状態に保たれていることが良い結果を示していると思われる。

本社男子・女子トイレのアンモニアガス濃度を Table 6 に示す。

Table 6 Results of ammonia gas concentration in office men's-toilet and women's-toilet

	Before constructing	One month after constructing	Three month after constructing	Six month after constructing
Men's toilet	0.9ppm	0.05ppm	0.05ppm	0.09ppm
Women's toilet	0.9ppm	0.04ppm	0.02ppm	0.06ppm

本社トイレのアンモニア濃度は、施工後では常に閾値(0.1ppm)以下にあり、臭気を感じることはほとんどなかった。

3. 喫煙室における光触媒空気浄化装置による除菌、消臭効果実証評価

3.1 喫煙室への光触媒空気浄化の設置

北九州市内の喫煙室に MaSSC クリーン MC-T 型 (Fig.4) を設置し、タバコ由来の VOC ガス除去と浮遊菌除去効果について検証を行った。

浮遊菌の測定はエアースンプラ (BIOSAMP MBS-1000 ミドリ安全) を用いて一般細菌、真菌の選択培地に捕集し、コロニーカウントにより測定した。

VOC ガス濃度の測定はパーソナル TVOC モニター (Figaro 社 FTVR-01) を用いた。浮遊微生物・粒子測定はリアルタイム細菌ディテクタ IMD アズビル ㈱を用いた。

MC-T 型は喫煙室に 3 台設置 (Fig.5) し、装置稼働後 2 週間後の平成 24 年 4 月 17 日と、MC-T 型を撤去し、3 日後の平成 24 年 4 月 20 日に VOC ガスと浮遊菌の測定を行った。



Product name	MC-T
Voltage rating	AC100V (Single phase)
Electricity consumption	Silent mode 340W / Normal mode 350W / Turbo Mode 400W
Air volume	Silent mode 2.1m ³ /min / Normal mode 2.7m ³ /min / Turbo Mode 4.1 m ³ /min
Size	525mm(W)×400mm(D)×600mm(H)

Fig.4 Air purification equipment MC-T specifications

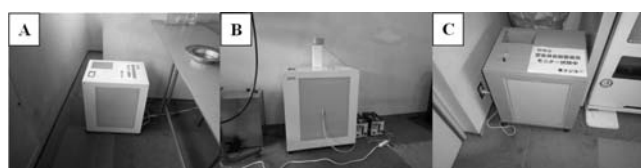
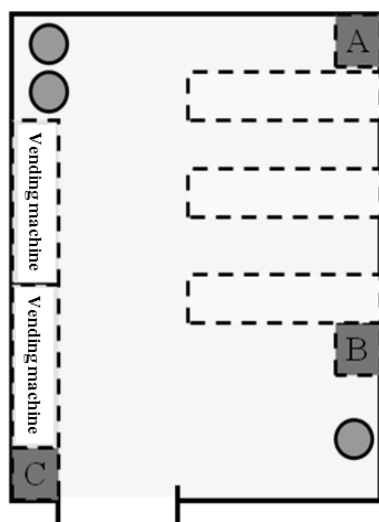


Fig.5 MC-T installation situation in smoking room

3.2 浮遊細菌に対する光触媒空気浄化装置の効果

エアースンプラによる捕集によって、浮遊細菌と浮遊真菌について、空気浄化装置が有る場合と無い場合の数を測定した。

測定場所は喫煙室内と装置の室外への影響もみるため、喫煙室外のエレベータ前も合わせて測定した。

浮遊細菌数の結果を Fig.6 に示す。浮遊真菌数の結果を Fig.7 に示す。

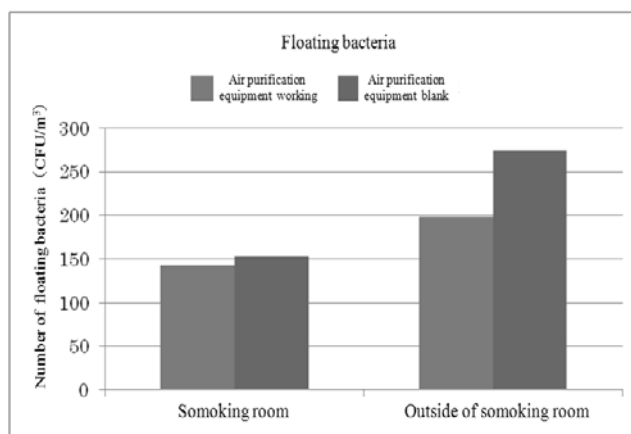


Fig.6 Removal effect of floating bacteria in smoking room with air purification equipment

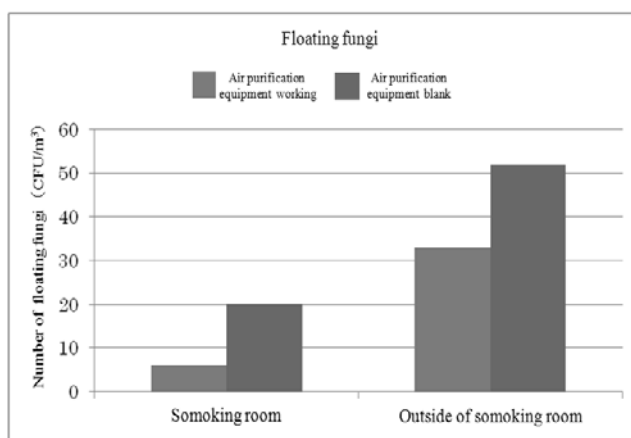


Fig.7 Removal effect of floating fungi in smoking room with air purification equipment

今回の調査結果から、光触媒空気浄化装置(MC-T)を設置することにより、浮遊細菌数・浮遊真菌数が共に減少傾向が示され、喫煙室内・喫煙室外の比較においても同様に減少する結果が得られた。

3.3 浮遊粒子、浮遊微生物粒子に対する光触媒空気浄化装置の効果

リアルタイム細菌ディテクタによって、浮遊粒子、浮遊微生物数についての連続モニタリングを行った。

各時間の $0.5\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ サイズの浮遊粒子数と $0.5\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ サイズの浮遊微生物数の平均値を算出し、喫煙室の利用者人数で除した値をそれぞれの評価数値とした。

浮遊微生物数の結果を Fig.8 に示す。浮遊粒子数の結果を Fig.9 に示す。

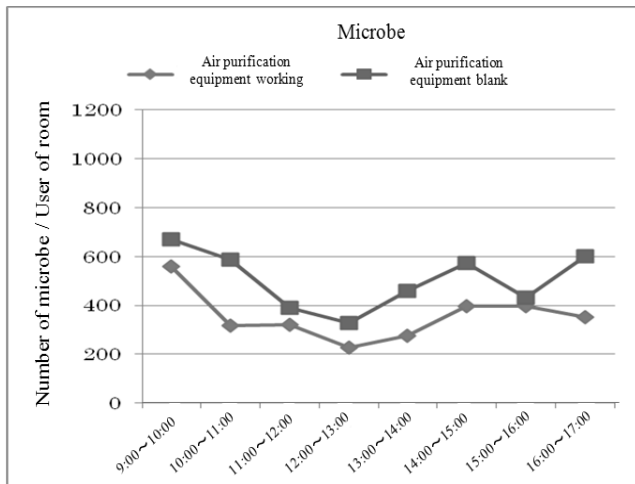


Fig.8 Removal effect of floating microbe in smoking room with air purification equipment (IMD)

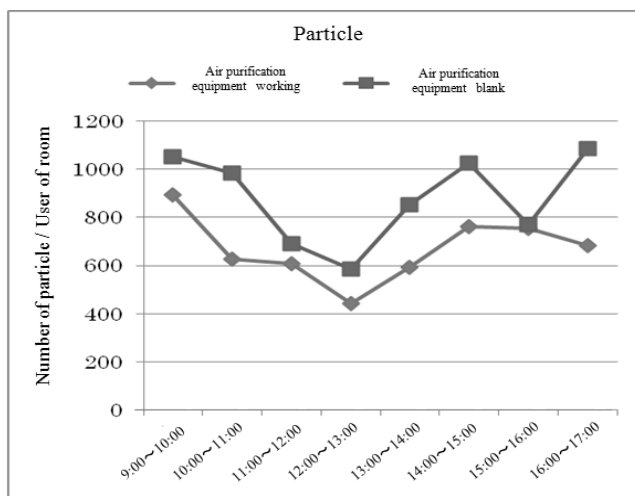


Fig.9 Removal effect of floating particle in smoking room with air purification equipment (IMD)

リアルタイム細菌ディテクタによる連続モニタリングの結果から、空気浄化装置を設置することによって浮遊微生物を減少させる効果があることが確認された。また、浮遊粒子数についても減少効果がみられ、タバコ粒子の除去効果が認められた。

3.4 VOC ガスに対する光触媒空気浄化装置の効果

TVOC モニターを用いて喫煙室内の VOC 濃度を測定した。測定箇所は喫煙室内と、比較のために喫煙室

前のエレベータ入口付近 (N=2、午前、午後)、下階のエレベータ入口付近を調査した。

VOC ガスの値は喫煙室の利用者人数で除した数値で示し、空気浄化装置有り無しでの比較を行った。結果を Fig.10 に示す。

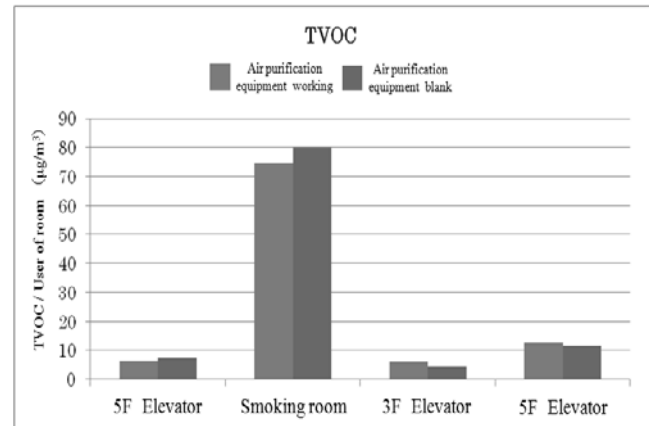


Fig.10 Removal effect of VOC gas in smoking room with air purification equipment

臭気の原因である VOC ガスは、喫煙所では若干の効果があったが、他測定箇所では除去効果が表れない結果を示した。VOC ガス除去効果が少なかった理由として、タバコに含まれるタール等の油分がプレ(簡易 HEPA)フィルターを通過し、光触媒フィルターへ付着したために、光触媒効果が大幅に低減したと推察される。

今回の調査結果を踏まえ、これに対応した光触媒空気浄化装置としてタール等の油分を除去するための機能を持った光触媒空気浄化装置の開発が現在進行中である。

4. 電気不要 VOC 脱臭処理装置の開発

4.1 VOC 脱臭処理装置の概要

太陽光が照射されることで、有機物を分解脱臭する機能、吸着脱臭する機能を持つ光触媒ボードで構成された、シンプルで低コストの VOC ガス分解脱臭装置を開発している。開発装置の概要を Fig.11 に示す。

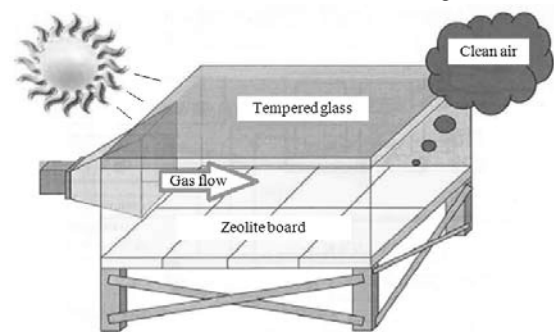


Fig.11 Schematic diagram of the electric unnecessary VOC removal equipment

4.2 光触媒ゼオライトのボード基本性能

開発装置は自然エネルギーの太陽光を使用するため、太陽光に近い光を発するキセノンランプを搭載したソーラーシミュレーターを使用して光触媒ゼオライトボードの基本性能を評価した。

1Lのテドラーバッグに100mm×100mm×6mm(l×w×t)の光触媒ゼオライトボードを入れ、約100ppmに調整したトルエンを注入した。これに、ソーラーシミュレーターによる光照射を行い、ガスの除去性能を評価した。光源の強さは冬の曇りの太陽光を想定し、31.6mW/cm²に設定した。ガス濃度の測定はトルエンの検知管を用いた。

光触媒ゼオライトボードによるトルエン除去性能試験結果を Fig.13 に示す。

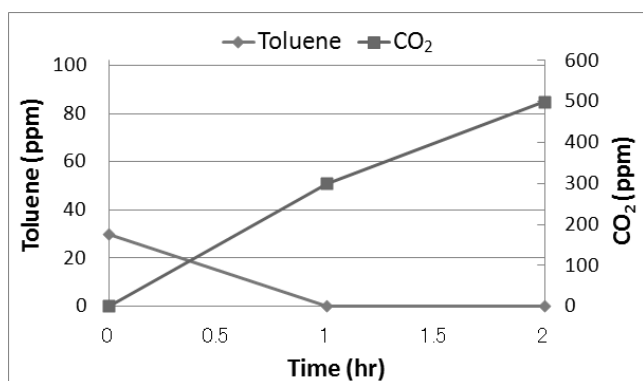


Fig.13 Time profiles of photocatalytic decomposition of toluene gas on the zeolite board

分解試験初期のトルエン濃度が30ppmとなっているのは試験開始前に光触媒ボードに吸着されたためであり、ボードへの吸着が飽和した段階で光を照射し、分解試験を開始したためであるトルエンは1時間で完全に除去されているが、CO₂量は2時間でも光触媒によってトルエンが完全分解した場合に発生する700ppmになっていない。これはゼオライトに分解時に発生するCO₂の吸着が起きたためと考えられる。

4.3 VOC脱臭処理装置の試作、実地評価

VOC脱臭処理装置について、工場排ガスの処理用に試作を行い、北九州市内の塗装会社での実証試験を行っている。

MaSSCソーラーリアクターとして試作した装置の概要を Fig.14 に示す。

排ガス処理の要求仕様としては約6.5m/secの流速でVOCガス濃度を10ppmから5ppmまで半減する性能を有することである。

工場より排出されるガスの入口濃度とリアクターの出口濃度を測定することにより、濃度の減少効果を確認した。測定には Figaro 社ハンディ TVOC モニター FTVR-02 を用いた。ガス流速を流量調整弁によって調

整し、約6.5m/sec、約5.6m/secの2条件で測定した。測定結果を Table 7 に示す。

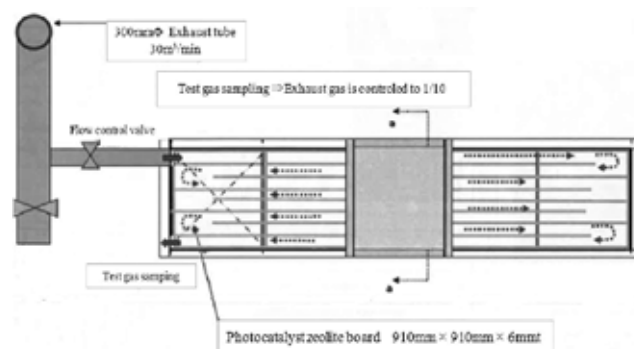


Fig.14 Schematic diagram of the trial manufacture MaSSC solar reactor

Table 7 Removal effect of VOC concentration from industrial exhaust gas by solar reactor

Inlet concentration (ppm)	Outlet concentration (ppm)	Velocity of gas flowing (m/s)
17	7	6.5
11	4	5.6

ガス流速6.5m/secの結果は入口濃度17ppmから7ppmへと約60%の濃度低減を達成している。また、ガス流速5.6m/secでは11ppmから4ppmへと約65%の濃度低減を達成した。

次に同じ計測器を用いて、リアクター出口におけるVOC濃度の連続モニタリングを行った。計測は4日間行い、その結果を Fig.15 に示す。工場の操業によってVOCガスが排出されているのは、Fig.15において44時間38分から85時間50分までである。

工場の排ガスは大きく変動する。今後、詳細な変動要因を調査し、さらなるVOCガス除去能力の向上・安定化を行い、継続して実証試験を行っていく。

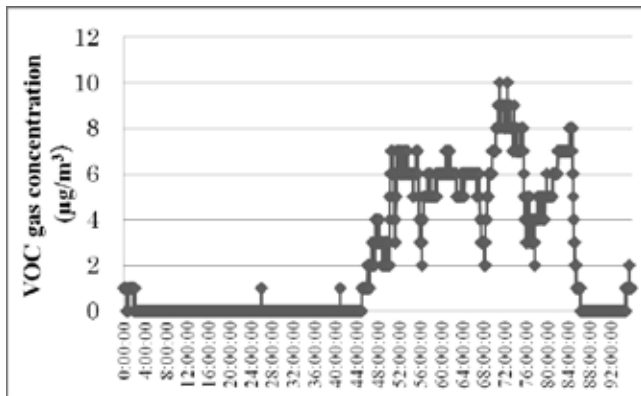


Fig.15 Fluctuation of the outlet concentration of industrial exhaust gas

5. 結論

今回の 3 つの光触媒製品の実証評価結果をまとめると、次のとおりである。

- 1) トイレにおける抗菌タイルの設置によって床面に付着している細菌数の減少効果がみられた。特に有害性の高い黄色ブドウ球菌については全く検出されなくなった。
- 2) トイレの床面を抗菌仕様とすることでアンモニアの発生が少なくなり、約90%の減少効果がみられ、室内環境改善に成功した。
- 3) 喫煙室内に空気浄化装置を設置、稼働させることでエアースンプラを用いた、コロニーカウント法において浮遊細菌数は10%減、浮遊真菌数は70%減の効果がみられた。リアルタイム細菌ディテクタによる測定においても最大50%減の効果が確認された。
- 4) 喫煙室内での空気浄化装置による VOC 除去効果については、タバコに含まれるタール等の油脂成分によってフィルターが汚染され、十分な分解能が発揮出来なかったことにより、タール等の油分の除去技術開発の必要性が確認できた。
- 5) MaSSC ソーラーリアクターによる工場排ガスの浄化試験の結果、VOC ガス濃度を約 60%低減されることが確認できた。

参考文献

- 1) 尾崎龍宏：フジコー技報 12 (2004) 48
- 2) 樋口友彦, 尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
- 3) 樋口友彦, 古田博昭, 野村大志朗：フジコー技法 14 (2006) 37
- 4) 樋口友彦, 原賀久人：フジコー技報 15 (2007) 68
- 5) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平：フジコー技報 16 (2008) 54
- 6) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之：フジコー技報 17 (2009) 49
- 7) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之, 山本清司：フジコー技報 18 (2010) 50
- 8) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裏銀榮, 山本清司：フジコー技報 19 (2011) 49