

流体二酸化炭素による繊維製品の循環洗浄と汚れの回収

Textile Cleaning by Circulating Method with Fluid Carbon dioxide

0440406 金重 麻美 Mami KANESHIGE

1. 緒言

現在、ドライクリーニング溶剤として主に、塩素系・炭化水素系溶剤が使用されているが、その有害性が問題となっている。そのため、代替となりうる有望な溶剤の開発が望まれ、その一つとして二酸化炭素が挙げられる。二酸化炭素は、ドライクリーニング溶媒以前に染色、分離・抽出、機能性加工、金属洗浄など様々な分野において利用されており、環境に負荷の少ない溶媒としてその有用性が知られている。

本研究では、流体二酸化炭素による繊維製品からの汚染物質の除去機構を知ることがを目的とし、循環型洗浄装置を用いて温度・圧力、添加剤の洗浄性への影響を探った。さらに、再汚染防止対策として回路内に吸着剤を導入し、種々の吸着剤の性能を調べると共に、循環系から Flow 系への展開を探った。

2. 実験

(1) 洗浄装置の構成

- ・ペルチェ型 SCF 送液ポンプ(日本分光、SF-Jet)
- ・恒温槽(ADVANTEC DRM620DA, AKICO)
- ・洗浄(脱着)カラム(ϕ 30mm, 100mm)
- ・回収(吸着)カラム(ϕ 10.7mm, 100mm)

(2) 試料

- ・人工汚染布
多成分複合湿式汚染綿布(洗濯科学協会), 油脂汚染綿布
- ・油脂: ラウリン酸(RA)、ミリスチン酸(MA)、パルミチン酸(PA)、ステアリン酸(SA)、オレイン酸(OA)、リノール酸(LA) 東京化成工業(株)
- ・二酸化炭素 純度 99.997%
- ・添加剤: アルコール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール(関東化学))、水
アルコール・水混合比(vol) 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
- ・吸着剤:
粘土系脱脂・脱酸剤 A (1.2-2.0mm ϕ), A' (0.85-1.4mm ϕ), A'' (0.5-1.0mm ϕ), B (2.0-3.4mm ϕ), C (2.0-3.4mm ϕ 650°C 焼成), C' (0.85-1.4mm ϕ 550°C 焼成), G (0.5-1.0mm ϕ)
酸性白土(ドライクリーニングフィルタ): D
ヤシガラ活性炭(関東化学): E' (1.0-2.0mm ϕ)
スメクタイト: F (0.85-1.4mm ϕ)
A~C, G' はシリカマグネシア: スメクタイト=4:1 のスラリーから押出成形したもの(黒崎白土工業(株)製)

(3) 洗浄条件

① 温度・圧力の影響

試験布: 上記人工汚染布 (5×5cm²) 5枚
洗浄時間: 60分(循環15分)
洗浄温度: 15, 25, 35, 50, 75°C
洗浄圧力: 5, 10, 15, 20, 23, 25 MPa

② アルコール・水添加の影響

試験布・洗浄時間: ①と同じ

洗浄温度・圧力: 25°C, 50°C・15 MPa

洗浄方式: あらかじめ汚染布にアルコール・水を 0.7mL/l 枚添加し、15分放置、次いで洗浄カラムに設置し①と同様に洗浄。

③ 吸着剤導入系での洗浄

試験布: 多成分汚染布、油脂汚染布 5枚

洗浄時間: 60分(循環15分)

洗浄温度・圧力: 25°C・15 MPa

洗浄方式: 各種吸着剤を約8ml カラムに充填

人工汚染布への添加剤添加法は②と同じ

④ 無限浴比洗浄

試験布: 多成分汚染布、油脂(SA)汚染布 5枚

洗浄時間: 60分(循環15分)で二酸化炭素排出

これを被洗物を替えずに2,3,4,5度繰り返した
洗浄温度・圧力: 25°C・15MPa

吸着剤: A' 約8ml

(4) 吸着剤の物性試験

① 見かけ表面積測定

無作為に選んだ25個の粒子(円筒形)で吸着剤の直径と高さを測定。非定形の吸着剤(A,D,E)では、長さを一粒2箇所、無作為に選んだ25個の粒子で計50箇所測定、平均し、球体と立方体の表面積を算出、その中間を吸着剤の表面積(s)とした。さらに、無作為に選択した10粒の吸着剤の質量(w)を10回測定。回収カラムに充填した質量(W)から次式で充填吸着剤の全表面積(S)を算出。 $S=10Ws/w$

② 密度測定

・溶媒・ピクノメーター(10ml, 20ml)法

置換溶媒: 蒸留水, 1-プロパノール, n-ヘキサン

・小麦粉・メスシリンダー(5ml)法

小麦粉と吸着剤をメスシリンダーに充填し、その容積と質量、小麦粉の密度(毎回測定)より吸着剤の密度を算出

・見かけの容積・質量より(①と同様)

(5) 洗浄力評価

・多成分汚染布

表面反射率測定(ハンディ型分光色差計 日本電色工業 NR-3000)から、K/S値を求め(クベルカムンク式)洗浄効率D(%)及び再汚染率SR(%)を算出。

・油脂汚染布

洗浄前後の汚染布について示差走査熱量測定(DSC)による吸熱ピークから油脂を定量し、除去率を算出。

3. 結果と考察

(1) 温度・圧力の影響

二酸化炭素の温度上昇は洗浄効率に負の影響、圧力上昇は正の影響を及ぼす(Fig.1)。また、洗浄効率は超臨界、液体という二酸化炭素の状態ではなく、二酸化炭素の密度と関係する(Fig.2)。

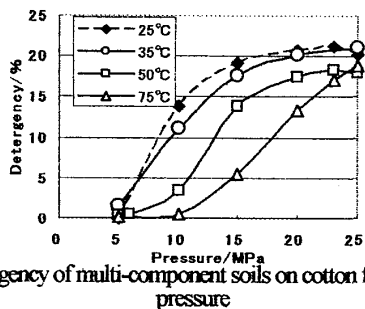


Fig.1 Detergency of multi-component soils on cotton fabric vs. CO₂ pressure

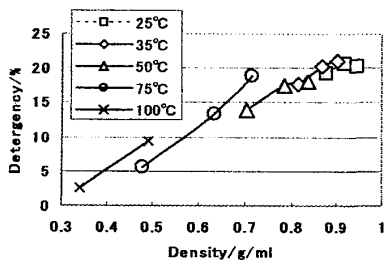


Fig.2 Detergency of multi-component soils vs. CO₂ density

(2) アルコール添加の影響

純アルコール添加系では、使用したアルコール自身の比誘電率に比例して洗浄効率が上昇する(Fig.3)。一方この系に水が加わると、比誘電率は増加するにもかかわらず水はアルコールの添加剤としての働きを著しく阻害し、二酸化炭素と布間の障壁となる(Fig.4)。これは水・アルコールの混合状態、両者と二酸化炭素との関係に依存するのではないかと考えた。水の効果を発揮させるためにはさらに両親媒性の高い物質の添加が必要である。

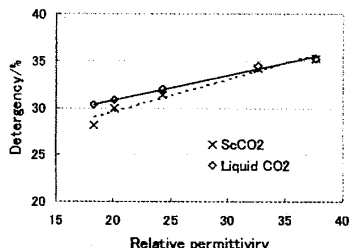


Fig.3 Detergency of multi-component soils vs. relative permittivity of pure alcohols

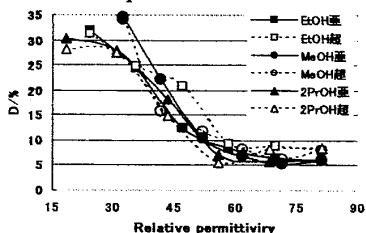


Fig.4 Detergency of multi-component soils vs. relative permittivity of alcohol water mixtures

(3) 吸着剤性能

油脂汚れの洗浄性に対し、吸着剤を導入すると洗浄毎に回路洗浄をしなくても再汚染を防止できる。吸着剤の充填容積(3種の方法で求めた密度より算出)あたりのPA除去量を充填表面積に対しプロットし、各種吸着剤の吸着性能を確かめた。その結果ピクノメーター法による容積より、小麦粉・メスシリンダー法で算出した容積あたりの除去率においての相関性が高い (Fig.5)。したがって、吸着剤表面の細孔よりむしろ見かけの凹凸がPA除去性に影響を及ぼすということ、吸着剤による汚染物回収は物理的吸着によるものが大きいといえ

ることが明らかとなった。ただ、親水性のスメクタイトでは相関しないことから、化学的な力も働いている可能性がある。

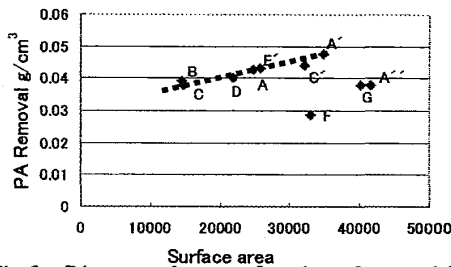


Fig.5 PA removal to as a function of apparel Surface area of adsorbent

一方、多成分汚染布では、吸着剤を導入することで洗浄効率の上昇が見られたが、アルコールを添加すると、吸着剤充填の効果が現れないかそれより劣る結果となった。多成分汚染布の洗浄には粒子径の小さい粘土系脱脂・脱酸剤 A'、C'が最も優れた洗浄効率を示した。また、汚染布を洗浄後にはたとえ3~5%洗浄効率が上昇した。本実験装置で働く機械力(流体力)は手ではたよりも弱く、洗浄後でも機械力を付加することは有効であるといえる。

(4) 脂肪酸汚れの除去性

炭素数が増えるほど脂肪酸除去率は上昇し、不飽和脂肪酸は同じ炭素数の飽和脂肪酸よりも除去率が高い。これには流動性(粘性)、二酸化炭素への脂肪酸の溶解度が影響している。

(5) Flow系への転換

同じ汚染布を二酸化炭素を更新して繰り返し洗浄することで、多成分汚染布(MC)、SA汚染布共に、洗浄は一定値に達した。脂肪酸に比較し、粒子を含む多成分汚れは除去しにくいということが出来る。(前者で約85%、後者で約30%、Fig.6)。

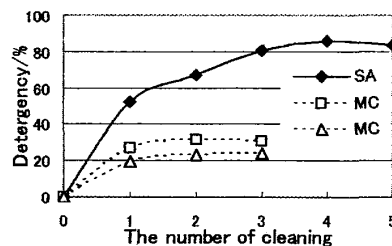


Fig.6 Detergency vs number of cleaning with (□, ◆) and without (△) adsorbent

4. 結言

脂肪酸汚れの洗浄は、流体二酸化炭素のみで十分に可能である。一方多成分汚れの洗浄はFlow系にしたとしても困難である。アルコールの添加による洗浄効率の上昇もあまり大きくないため、界面活性剤の併用を考えていかななくてはならない。また、流体二酸化炭素は溶媒としての抗力が低いため、洗浄系に必要な機械力を十分に与えられないことにつながる。機械力をいかに付加できるかが今後の課題といえる。

<発表状況>

- 1) 生活工学研究 6(2),194-197(2004)
- 2) 繊維学会年次大会研究発表予稿集 2004,59(1),148(2004)
- 3) 繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, 55 (2004)
- 4) 生活工学研究 7(2),174-177(2005)
- 5) 第37回洗浄に関するシンポジウム,66-69(2005)
(指導教員 駒城 素子)