

二酸化炭素による繊維製品の洗浄 —脂肪酸汚れ—

Textile Cleaning with Supercritical or Liquid Carbon Dioxide -Fatty Acid Soils-

0130126 元木 加世 Kayo MOTOKI

1. 目的

現在、衣類のドライクリーニング溶剤として主に、塩素系溶剤、炭化水素系溶剤が使用されているが、その安全性や環境適合性から代替品が求められている。一方最近、染色や仕上げ加工に対する超臨界二酸化炭素の利用が実用化され始めたことや被洗物の仕上げ・処理工程の削減などの観点からも、二酸化炭素を洗浄系へ利用する研究が欧米を中心に進められてきている。

本研究では、特にどのような汚れが二酸化炭素により効果的に除去されるかを明らかにすることとし、まず亜臨界状態の二酸化炭素により、油脂の成分と除去性との関係について探ることを目的とした。また、回収カラムに充填する吸着剤の種類とその効果についても検討した。

2. 実験

2.1 試料

- ・ 二酸化炭素 (純度 99.997 %)
- ・ 汚染モデル：パルミチン酸 (以下 PA と略記する、東京化成工業 (株))、オレイン酸 (同 OA、関東化学 (株))、油溶染料 Oil Red (東京化成工業 (株))
- ・ 汚染基質：綿布#2023 (精練済み)
- ・ 吸着剤 (5 種類)
 - A 粘土系脱脂・脱酸剤 (1.2-2.0 mm φ) 150°C 乾燥物
 - B 粘土系脱脂・脱酸剤 (2.0-3.4 mm φ) 押出成形 150°C 乾燥物
 - C 粘土系脱脂・脱酸剤 (2.0-3.4 mm φ) 押出成形 650°C 焼成物
 - D ドライクリーニングフィルター用酸性白土
 - E 活性炭 (1.5-2.5 mm φ、ヤシ殻および石炭由来、関東化学 (株) 製)
- A~C：シリカマグネシア/スメクタイト(4/1)
- A~D：黒崎白土工業 (株) 製

2.2 汚染布の作成

○ 汚染条件

溶媒：メタノール (特級)

油脂汚れおよび濃度：

実験 (1) PA メタノール溶液濃度 15 mg/mL

実験 (2) OA/Oil Red/メタノール溶液濃度

17.9 mg/0.5 mg/mL

実験 (3) PA/Oil Red/メタノール溶液濃度

15 mg/0.5 mg/mL

綿布：5 cm × 5 cm (0.34 g)

汚染方法：溶液滴下法

滴下量：実験 (1)・(3) 1.0 mL/布 (5 cm × 5 cm)

実験 (2) 0.7 mL/布 (5 cm × 5 cm)

○ 作成方法

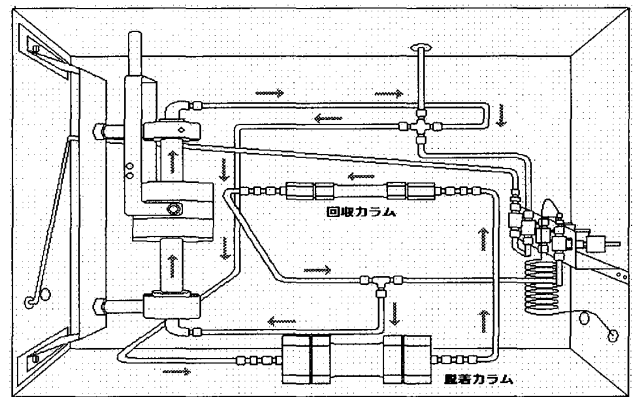
実験 (1)・(3)：台上に立てた針の上に綿布をのせ、

所定濃度の PA (+Oil Red) メタノール溶液を 1.0 mL 滴下し、自然乾燥した。次いで 75°C で 4 時間処理し、室温・65°C RH (1N NH₄NO₃ 飽和塩デシケーター中) で 10 日間放置 (エージング) する。

実験 (2)：実験 (1)・(3) とほぼ同じ操作であるが、OA/Oil Red/メタノール溶液の滴下量を 0.7 mL とし、エージングは 3 日間行った。

2.3 CO₂ による洗浄

○ 装置



脱着カラムに汚染布を入れ、CO₂ を循環させる。CO₂ の流れは図の矢印の通りである。なお、回収カラムには吸着剤を充填する。

脱着カラム容量：約 70.7 mL

回収カラム容量：約 7.9 mL

循環経路容量：約 200 mL

○ 洗浄条件

汚染布枚数：5 枚 (約 1.83 g)

汚染布設置形態：平行法

温度：25°C 圧力：15 MPa

CO₂ 循環時間：15 分 (12 rpm)

CO₂ 接触時間：1 時間

2.4 洗浄実験

(1)：PA 汚染布の洗浄を行い、油脂除去率を求める。

(2)：吸着剤を回収カラムに充填した状態で、OA-Oil Red 汚染布の洗浄を行い、油脂除去率と洗浄効率を求め、吸着剤の効果について検討する。

(3)：再汚染を考慮して、吸着剤の使用順序を変え、PA-Oil Red 汚染布の洗浄を行い、油脂除去率と洗浄効率から、吸着剤の効果について検討する。

2.5 洗浄性評価

○ 油脂除去率

洗浄前後の汚染布の DSC 吸熱ピーク面積から求めた油脂の定量値をもとに除去率を算出した。

- ・ 洗浄前後の布の DSC 測定

洗浄前の汚染布 5 枚、洗浄後の汚染布 5 枚を対象として、直径 4.5 mm のハトメ抜きで汚染布 1 枚につき 8 ヶ所パンチしたものを試料片として用い、DSC8230 (理学電機 (株)) により、付着した油脂の定量を行った。リファレンス側にはアルミナ粉末 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を入れたアルミパンを置いた。(測定温度: PA 40-74°C、OA -10-30°C、昇温速度: 5°C/min)

・ 検量線の作成

洗浄後のピーク面積は微小 (0.03 J 以下が多い) であるため、定量可能であるかを調べるために、検量線を作成した。

○ 洗浄効率

Oil Red で着色した汚染布については、洗浄前後の表面反射率から K/S を求め、洗浄効率を算出した。

2.6 吸着剤の比較検討

どの吸着剤が最も吸着回収能が高いかを調べた。また、再汚染を考慮し、使用順序を変えて洗浄を行った。

3. 結果と考察

3.1 PA 検量線 (図 1)

ピーク面積と PA 質量との間に、ほぼ原点を通る良好な直線関係が得られ、洗浄後のピーク面積でも定量可能であることを確認した。

3.2 PA 除去率 (洗浄実験 (1))

繰り返し洗浄実験を 3 回行った結果を表 1 に示す。平均すると PA の除去率は 81 % であるが、繰り返し実験の回数が後になるほど除去率が低下している。一方、洗浄後の汚染布を観察すると、3 回目では、布の表面に PA と思われる結晶が付着していた。洗浄実験 (1) では、回収カラムには何も吸着剤を充填せず、空で行った。このことから、本装置の洗浄システムでは、CO₂ で除去された油脂が循環して、再び布に付着することが考えられる。

3.3 OA-Oil Red 汚染布の洗浄効率 (洗浄実験 (2))

A~E の吸着剤をそれぞれ用いたときの洗浄効率を表 2 に示す。CO₂ 循環の順序は A→E とした。活性炭 E を充填した場合、最後に実験をしたにもかかわらず最も洗浄効率が高いことがわかった。なお、このときの洗浄効率は、Oil Red を指標として求めているので、油脂の除去性と等しく考えてよいかは定かではない。

3.4 OA 除去率 (洗浄実験 (2))

いずれの吸着剤を回収カラムに充填した場合でも、洗浄効率は 76.7-87.4 % を示したにもかかわらず、洗浄後の DSC 曲線にピークは見られなかった。このことから、OA は 100% 除去されたと考えられるが、吸着剤の油脂回収能を比較するには、OA は指標とならないため、次に PA を用いて油脂除去率を求めることにした。

3.5 PA-Oil Red 汚染布の洗浄効率と PA 除去率 (洗浄実験 (3))

吸着剤の使用順序を ABCDE、EDCBA、ABCDE と変え、それぞれの吸着剤につき 3 回洗浄を行った。結果を洗浄効率と PA 除去率の 3 回の平均として表 3 に示す。この結果から、活性炭 E を用いたときに洗浄効率、油脂除去率ともに最も高く、活性炭 E の吸着回収能が優れていることがわかった。

なお、OA に比較し、PA の除去率が低いこと、Oil Red を指標として算出した洗浄効率も実験 (2) より (3) の方が低くなっていることについては、油脂の付着量とエージング期間の相違が影響するのか、油脂の種類が影響するのかを区別することは現段階ではできない。

4. まとめ

以上の結果から、

- 1) 亜臨界状態の CO₂ により、脂肪酸は効果的に除去される (約 84 %)。
- 2) 脂肪酸と油溶染料は同一挙動を示さず、脂肪酸の方が除去されやすい。
- 3) 本装置では除去された汚れが蓄積し、次の洗浄時に再汚染する可能性があるため、吸着剤を使用する必要がある。

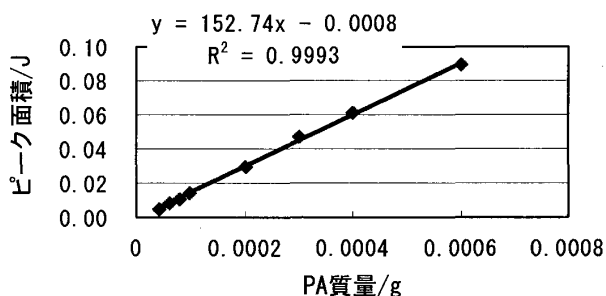


図1 DSCによるPA検量線

表 1 PA 除去率 (PA 汚染布)

| CO ₂ 循環洗浄 | PA 除去率/% |
|----------------------|----------|
| 1 回目 | 85.3 |
| 2 回目 | 82.1 |
| 3 回目 | 75.4 |

表 2 OA-Oil Red 汚染布の洗浄効率

| 吸着剤 | A | B | C | D | E |
|----------|------|------|------|------|------|
| 洗浄効率/% | 83.1 | 76.7 | 79.9 | 79.3 | 87.4 |
| OA 除去率/% | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表 3 種々の吸着剤使用による PA-Oil Red 汚染布の洗浄効率と PA 除去率

| 吸着剤 | A | B | C | D | E |
|----------|------|------|------|------|------|
| 洗浄効率/% | 51.0 | 50.0 | 49.6 | 51.3 | 52.9 |
| PA 除去率/% | 85.6 | 81.2 | 79.4 | 84.3 | 87.6 |

<今後の予定>

- 1) 付着量、エージング期間を揃えて実験し、脂肪酸の種類の影響を確認する。
- 2) 脂肪酸以外の油脂 (グリセリド、アルコール) についても、除去性ならびに吸着回収能 (吸着剤の繰り返し使用は可能か) を調べる。

(指導教員 駒城 素子)