

脱有機塩素系洗浄システムの開発

鮎澤 信家・上條 幹人・有泉 直子・萩原 義人・
大柴 勝彦・鈴木 喬*・米原 茂**

A New Washing System without Using Organochlorine Solvent

Nobuie AYUZAWA, Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Yoshihito HAGIHARA,
Katsuhiko OSHIBA, Takashi SUZUKI* and Shigeru YONEHARA**

要 約

試作した水系洗浄剤洗浄装置を用いて、数種の油を付着させた鉄板、アルミニウム板の試験片を洗浄した。その結果、グリス塗布の鉄板、アルミニウム板試験片に対する洗浄効率は、液温60℃、ノズル圧力 3 kgf/cm²、洗浄時間30秒で、それぞれ99%、97%であった。また、水溶性切削油、粘性切削油に対する洗浄効率は、同様の条件で約100%であった。

一方、市販の粒状活性炭(φ0.71~1.2mm)による陰イオン界面活性剤の吸着特性をも検討した。その結果、吸着はラングミュア型であった。またカラム法での検討結果を解析して算出した総括物質移動容量係数(k_fa)は、0.12s⁻¹であることを明らかにした。

Summary

By using a newly-made washing device, washing characteristics of some oils absorbed on the surfaces of a steel or aluminum sheets have been investigated.

It has been proved that washing removal efficiency for solid lubricants on the surfaces of steel and aluminum sheets is 99% and 97%, respectively, under the conditions of 60°C, 3 kgf/cm² of aqueous pressure and 30 sec of washing time.

Further, miscible fluids and the cutting fluids on these surfaces have been perfectly (100%) washed under the same conditions.

On the other hand, we have investigated the removal characteristics of anion surface activated agents in aqueous solution by using commercial granular activated carbon (φ0.71~1.2mm).

The adsorption isotherm of the anion surface activated agents by it agreed with Langmuir type equation.

It was found that the overall volumetric mass transfer coefficient (k_fa) of the agents for the activated carbon is about 0.12s⁻¹ by using column methods.

1. 緒 言

1995年末のフロン113, 1,1,1-トリクロロエタンの全廃, またテトラクロロエチレン, トリクロロエチレン等の有機塩素系溶剤は, その有害性により, 地下浸透防止にともなう法規制が強化されている。このような状況の中で, 水系洗浄剤洗浄は, 人体に対する害がほとんどなくあらゆる種類の汚れに適用できること, また洗浄コストが安い等の長所を有することから再認識されている。しかしながら水系洗浄剤洗浄には, 洗浄工程がながくなる, 水を多く使用する, 排水処理を必要とする等の短所もある。そこで, 我々

は, 水系洗浄剤洗浄の長所を活かしながらか短所をできるだけ軽減することを基本として, 洗浄液調整槽, スプレー洗浄槽, 油水分離槽, 活性炭による排水処理塔からなるコンパクトで, しかも廉価な装置の開発を目的とした。同時に, 市販の粒状活性炭による界面活性剤含有排水の処理を目的として, 陰イオン界面活性剤(n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 以下SDBSと略す)の吸着特性をも検討した。

2. 実験方法

2-1 試作洗浄装置

試作した洗浄装置の外観を写真1に, 系統図を図1に示した。本装置は, ノズルの加圧が最大 3 kgf/cm², 洗浄液

* 山梨大学工学部化学生物工学科

** 勝川工業(株)

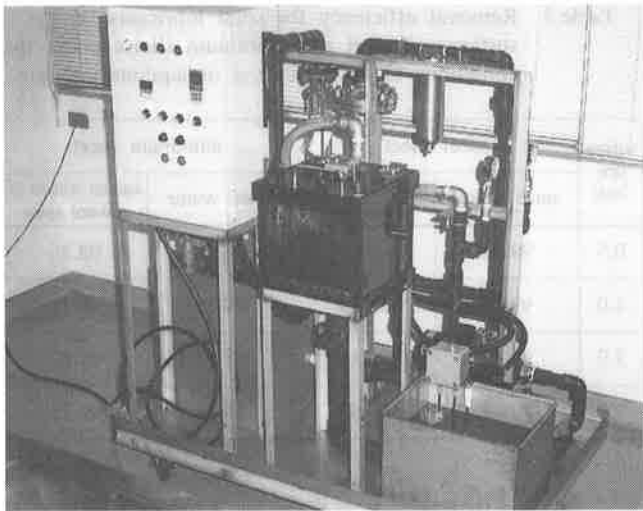


Photo 1 Newly-made washing device

の温度が最高60℃に加温できるように制御されており、且つまた、洗浄液は循環再使用できる。すなわち、図1において、建浴槽で調整された洗浄液は、ポンプ①によって部品が設置されたシャワー洗浄槽に送られ、ノズルから吐出し、部品を洗浄する。続いて、洗浄に使われた洗浄液は、油水分離槽に入り、ここで溶液の表面に浮上した油分が除去される。さらにこの溶液は、ポンプ②によってカートリッジフィルター、活性炭フィルターを通り、建浴槽にもどる。このとき、液の汚れが少ない場合は、両フィルターを通らず直接建浴槽にもどり、そのまま部品洗浄に使用される。

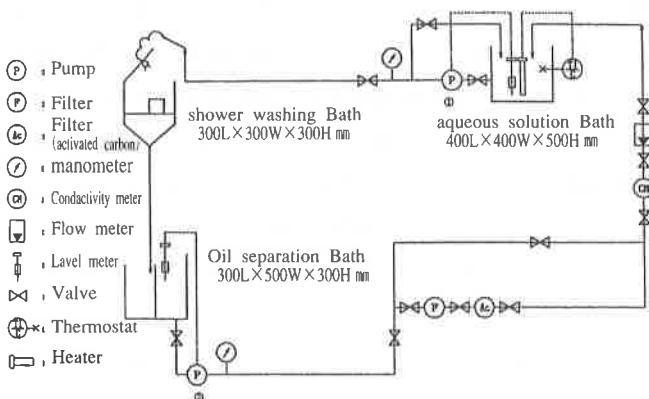


Fig 1 Schematic operation flow of the device.

2-2 素材に付着した油分の除去

ノズルの加圧を1, 2, 3 kgf/cm²に、液温を20, 60℃と変化させ、水溶性切削油、粘性切削油に一昼夜浸漬した鉄板、アルミニウム板試験片(φ50mm, 厚さ0.5mm)、ならびにグリスを塗布した同様な試験片に対し、イオン交換水およびSDBSを1,000mg/ℓ含む水溶液でスプレー洗浄した。また、比較のために、グリスを塗布した鉄板、アルミニウム板の試験片に対し、超音波洗浄装置(早川電気工業(株)製, UTE-152型, 出力150W, 周波数23KC/S)を用いての

洗浄効率をも検討した。

2-3 洗浄効率の測定

鉄板、アルミニウム板試験片をトリクロロエチレンで洗浄し、乾燥した後、シリカゲルの入ったデシケータ中に保存した。次に、これらの重量を秤り、2-2の方法によって油分を付着させ、再度重量を測定して油分量を求めた。そして、これらの試料を洗浄装置で各洗浄条件のもとで洗浄した後、熱風乾燥機(TABAI製 PS-22型)を用い60℃で乾燥させ、デシケータに保存し、重量を測定して減少した油分量を求め、洗浄効率を算出した。

また、洗浄前後の両試験片に対し、FT-IR(日本分光(株)製 FT-IR-9800型)を用いて各種油分のスペクトルを測定し、油分除去の確認をした。

2-4 界面活性剤の吸着実験

試作洗浄装置による実験では、組成が明らかで、泡立ちも良く、しかも典型的な陰イオン界面活性剤であるSDBSを1,000mg/ℓ含む洗浄液を使用した。従って、洗浄液中の界面活性剤の吸着特性は、この溶液系を対象とした。使用した吸着剤は、市販の粒状活性炭(和光純薬工業(株)試薬特級)である。これを瑪瑙製のすり鉢で粉碎し、粒径をφ0.71~1.2mmとしたものを実験に供した。同時に、粒状火山灰土壌(粒径φ0.71~1.2mm)によるSDBSの吸着性をも試みた。

2-4-1 検量線の作成

SDBSの1.0gを1,000mlのメスフラスコに正確に秤取り、1.0g/1,000mlの標準溶液を作製した。次に、300mlの活栓付き三角フラスコにSDBS標準溶液を5.0, 10.0, 15.0, 20.0ずつ正確に分取し、蒸留水で100mlとした後、0.1W/V%ブROMフェノールブルーアルコール溶液を0.5ml添加して、呈色する紫色をテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド標準溶液で淡青色になるまで滴定し、その変色点によって定量して検量線を作成した。その結果を図2に示したが、良好な直線が得られ、SDBSの吸着実験における正確な解析が可能である。

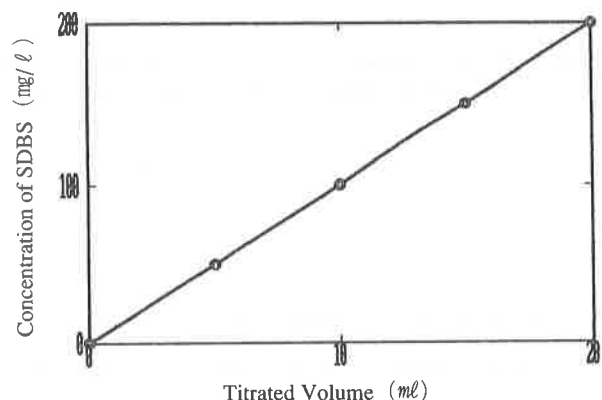


Fig 2 Analytical Calibration Curve of SDBS

2-4-2 SDBSの吸着特性の検討

吸着速度は、SDBSを1,000mg/ℓ含む溶液1,000mlに2-4の活性炭、および火山灰土壌をそれぞれ5.0g添加し、攪拌しながら25℃で反応させ、一定時間ごとに5.0mlずつ分取し、これらを滴定して検討した。また、吸着等温線は、SDBSを1,000mg/ℓ含む試験液を広口の100mlメスフラスコに5.0mlずつ5.0から40.0mlまで分取し、蒸留水で100mlとした後、これに活性炭を0.2g添加して、25℃で3時間攪拌しながら反応させ、ろ過して、ろ液を滴定して測定した。

2-4-3 活性炭によるカラム法でのSDBS

の吸着挙動の検討

活性炭5gをガラス製のカラム(φ10mm)に充填し、上部から連続的にSDBS含有溶液(濃度:1,000mg/ℓ)を通じて、流出する溶液を10mlずつフラクションコレクター(東京科学産業(株)SF-200H型)を用いて採取し、採取液を前述の滴定法により分析して破過曲線を作成した。

3. 実験結果及び考察

3-1 試作洗浄装置による油分の除去

表1, 2に粘性切削油を付着させた鉄板, アルミニウム板試験片に対し, ノズル圧力, 洗浄時間を変化させたときのイオン交換水での洗浄効率を示した。

両表から洗浄効率は, 洗浄時間, スプレー圧力および液温の増加にともない増加することが明らかである。また, 液温が60℃ともなると0.5分の洗浄時間で, ノズル圧力が1

Table 1 Removal efficiency for cutting fluids on the surfaces of steel and aluminum sheets by using pure water of 20℃ (%)

washing time (min)	steel sheet			aluminum sheet		
	3kgf/cm ²	2kgf/cm ²	1kgf/cm ²	3kgf/cm ²	2kgf/cm ²	1kgf/cm ²
0.5	99.62	99.24	97.43	99.26	97.69	88.19
1.0	99.81	99.45	98.65	99.33	98.81	90.62
2.0	99.98	99.68	98.96	99.37	98.88	93.07
3.0	100.00	100.00	99.58	99.49	99.03	97.98

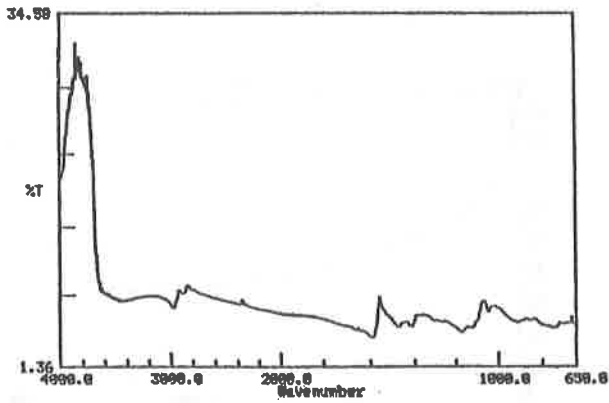
Table 2 Removal efficiency for cutting fluids on the surfaces of steel and aluminum sheets by using pure water of 60℃ (%)

washing time (min)	steel sheet			aluminum sheet		
	3kgf/cm ²	2kgf/cm ²	1kgf/cm ²	3kgf/cm ²	2kgf/cm ²	1kgf/cm ²
0.5	100.00	99.84	99.48	99.56	98.76	97.01
1.0	100.00	100.00	100.00	99.80	98.80	98.13
2.0	100.00	100.00	100.00	100.00	99.00	98.89
3.0	100.00	100.00	100.00	100.00	99.50	99.38

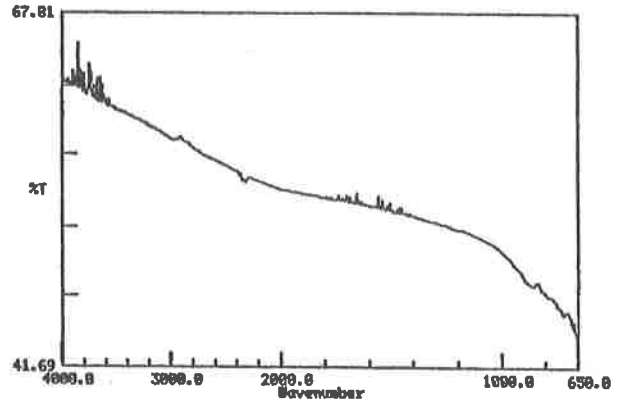
Table 3 Removal efficiency for solid lubricants on the surfaces of steel and aluminum sheets under the conditions of 60℃, 3kgf/cm² of aqueous pressure. (%)

washing time (min)	steel sheet		aluminum sheet	
	pure water	aqueous solution of activated agents	pure water	aqueous solution of activated agents
0.5	99.02	99.03	96.78	98.35
1.0	99.22	99.14	97.85	98.42
2.0	99.45	99.15	97.91	98.67
3.0	99.49	99.96	99.28	99.85

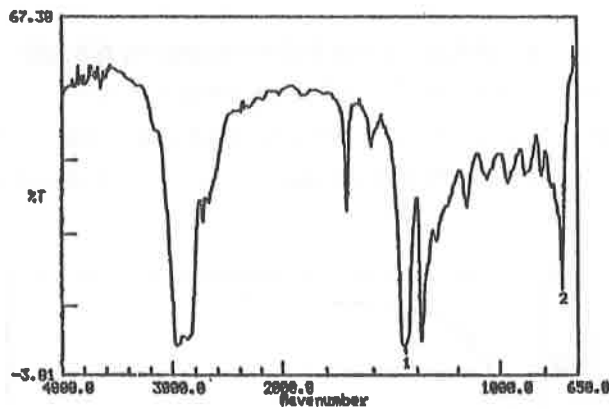
kgf/cm²でも鉄板試験片, アルミニウム試験片の洗浄効率は, それぞれ99.5%, 97%に達した。また, 表示していないが水溶性切削油(カストール(株)シntaxイロ9954)の場合, 液温が20℃, ノズル圧力が1kgf/cm²で洗浄時間が0.5分のときでさえ, イオン交換水での洗浄効率は, 両試験片とも100%となった。さらに表3には使用した油の中で最も粘性が高いグリス塗布の鉄板, アルミニウム板試験片に対し, 液温を60℃, ノズルの圧力を3kgf/cm²としたときの洗浄効率を示した。表から明らかのように鉄板, アルミニウム板試験片に対する洗浄効率は, イオン交換水系, 界面活性剤含有系とも洗浄時間が増加するに伴い増加し, 鉄板試験片の場合, 0.5分の洗浄で, すでに99%の値を示し, アルミニウム板試験片でも約97%の値となっている。この鉄板とアルミニウム板との洗浄効率の差は, 金属表面の状態の差異によるものと考えられ, 洗浄の効果は, 金属表面のアラサ, あるいは金属と油分との密着性等が影響することを示している。また, 図3には, 洗浄前後の各種油分のFT-IRによるスペクトル図を示した。洗浄後のスペクトル図において, 油分に特徴的な1457, 722nm付近のピークが見あたらず, 明らかに油分が除去されたことを示している。以上述べたように, スプレー洗浄によってグリスのような非常に粘性の強い油分でさえ, 3分程で99%以上除去されることが確認されたことは, スプレー洗浄の場合, 洗浄液と金属表面の油分との結合(乳化)だけで油分が除去されるのではなく, むしろノズルから噴出される液粒子が金属表面へ衝突し, このことにより油分がはじき飛ばされた結果であると考えられる。また, 水溶性切削油, 粘性切削油のように界面活性剤を添加しなくとも, あるいは, 低濃度の界面活性剤を含む場合でも, さらに, 洗浄液の温度が20℃と低くても油分が良好に除去されることが判明した。すなわち, これらの結果は, 排水処理の面, 油分洗浄に係る経済的な面から言っても非常に有利なことを示唆している。例えば, 液温が20℃のときと60℃のときのタンク(洗浄液)の加温に要する熱量をW₀とすると, W₀は次式



① Infrared spectroscopy for miscible fluids on the surface of without washing sample



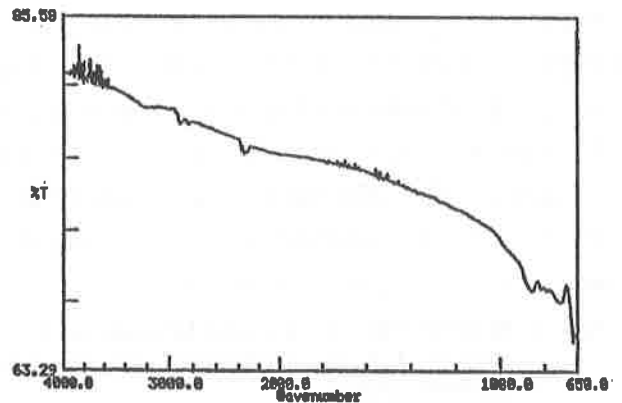
② Infrared spectroscopy for miscible fluids on the surface of washing sample



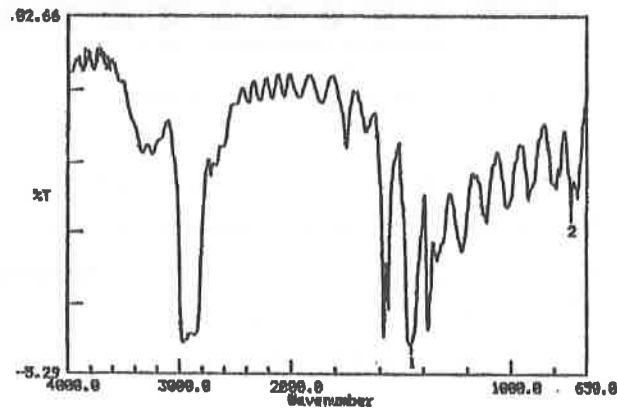
Peak table

1: 1457.40(2.1) 2: 722.43(15.5)

③ Infrared spectroscopy for cutting fluids on the surface of without washing sample



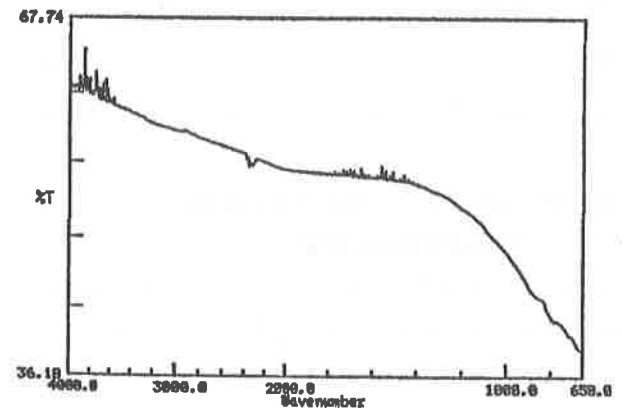
④ Infrared spectroscopy for cutting fluids on the surface of washing sample



Peak table

1: 1457.40(2.0) 2: 722.43(34.0)

⑤ Infrared spectroscopy for solid lubricants on the surface of without washing sample



⑥ Infrared spectroscopy for solid lubricants on the surface of washing sample

Fig 3 Infrared spectroscopy for various oils on the surfaces of washing and without washing steel sheets

によって示される。

$$W^0 = \frac{V(t^1 - t^0)}{T} \times \rho c^0$$

ここで、V：容積 t¹：所定温度 t⁰：初期温度
 T：温度上昇までの時間
 ρ：液の密度 c：比熱

初期温度を10℃、温度上昇時間が等しいと仮定すると液温を60℃に上げるには20℃に上げる場合の5倍の熱量が必要になる。

また、表4には、試作した洗浄装置との比較のために超音波洗浄装置を用い、グリスを塗布した鉄板、アルミニウム板試験片を洗浄したときの洗浄効率を示した。表から明らかかなようにイオン交換水系、界面活性剤含有系における洗浄効率は、両試験片とも洗浄時間の増加にともない増加すること、また界面活性剤含有系の方がより油分が除去されることが分かる。しかしながら、いずれにしても洗浄効率は、前述のスプレー洗浄の場合より劣り、界面活性剤含有系においてさえも、洗浄時間が3分のとき、鉄板試験片で56%、アルミニウム試験片では48%であった。

Table 4 Removal efficiency for solid lubricants on the surfaces of steel and aluminum sheets by using ultrasonic cleaner

washing time (min)	steel sheet		aluminum sheet	
	pure water	aqueous solution of activated agents	pure water	aqueous solution of activated agents
0.5	15.10	40.40	14.33	35.58
1.0	16.34	48.35	14.61	45.03
2.0	17.93	49.83	15.14	47.51
3.0	18.79	56.12	16.75	48.49

3-2 活性炭による洗浄液中のSDBSの吸着平衡到達時間の吸着平衡到達時間

図4は、粒状活性炭、粒状火山灰土壌によるSDBSの吸着挙動の経時変化を示したものである。図から明らかかなように活性炭の場合、60分までは、急激に液中のSDBS濃度が減少しているが、その後緩やかになり、120分で平衡に達することが分かる。そこで今後の実験では、余裕をみて活性炭によるSDBSの吸着反応時間を180分とした。またこの平衡到達時間は、粉末活性炭による同一の実験結果に比べ遅いことも判明した。すなわち、粒状活性炭によるSDBSの吸着は、粒子内拡散律速であることが示唆された。一方、図4に示したように、粒状火山灰土壌では、SDBS

を吸着する可能性がないことも明らかである。従って、液中の界面活性剤除去には、活性炭を使用することにした。

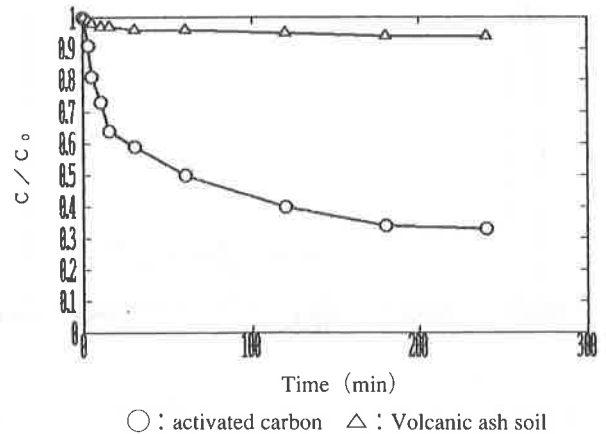


Fig 4 Relationship between adsorbed amount and time

3-3 活性炭による洗浄液中のSDBSの吸着等温線

図5に粒状活性炭によるSDBSの吸着等温線を示した。図から分かるように、平衡吸着量は平衡濃度の増加にともない増加し、平衡濃度が1,000mg/lのとき、平衡吸着量

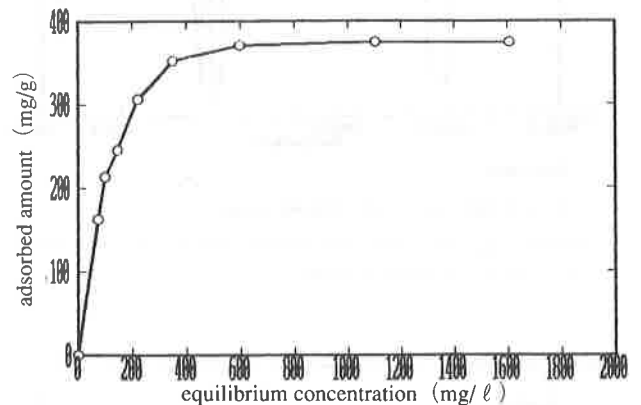


Fig 5 Adsorption isotherm of SDBS

は、385mg/gであった。また、この吸着等温線は、上に凸の曲線であり、低濃度領域でのSDBSの吸着性が強いことが明らかである。そこで、粒状活性炭によるSDBSの吸着等温線が図5に示したような特性を有することから、次式のラングミュア式を適用して検討した。

$$C^*/q^* = C^*/q + 1/k \cdot q$$

ここで C*：平衡濃度 q*：平衡吸着量
 q：飽和吸着量 k：ラングミュア定数

その結果、図6に示したような直線が得られ、粒状活性炭によるSDBSの吸着は、ラングミュア型であることが明

らかとなった。また図6を基にして求められたSDBSの飽和吸着量および定数k値は、それぞれ778mg/g, 1.29×10⁻³であった。従って、これらの値によりSDBS含有廃水の処理条件が決定できることになる。

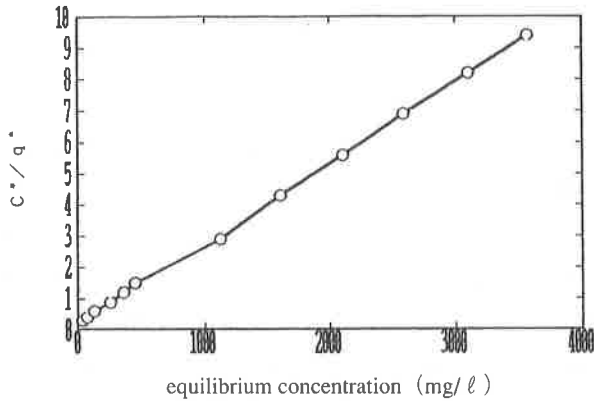


Fig 6 Langmuir plot of SDBS

3-4 粒状活性炭によるSDBSの吸着破過曲線の解析

図7は、活性炭を用いたカラム法によるSDBSの破過曲線である。図から破過は、60ml付近から始まり、通常の移動単位数の計算に用いられる破過点は180mlであった。そこで、このような結果、および前述のSDBSの吸着平衡などの検討結果を基に、カラム塔の設計に必要な総括物質移動容量係数を以下によって求めることにした。成分濃度C⁰の流体を線速度uでカラム層に供給したとき、カラム層の微小断面での物質収支は(1)式となる。

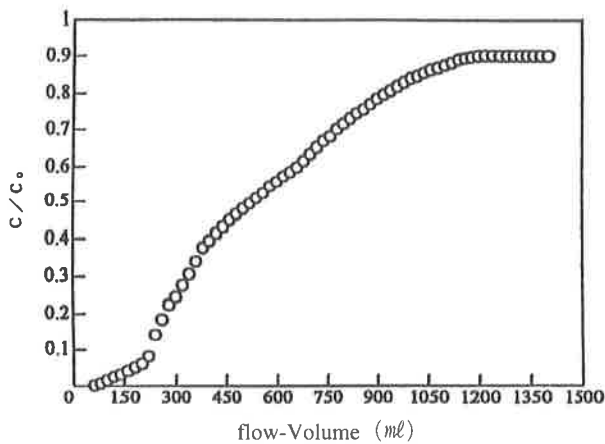


Fig 7 Breakthrough Curve for adsorption of SDBS on granular activated Carbon.

$$\gamma \frac{\delta q}{\delta t} + \epsilon \frac{\delta c}{\delta t} + u \frac{\delta c}{\delta z} = 0 \quad (1)$$

ここで γ :吸着剤の嵩密度 ϵ :空間率 t :時間
 c :吸着質濃度 q :吸着量
 空間内では物質の吸着がないとすると(1)式は(2)式になる。

$$\gamma \frac{\delta q}{\delta t} + u \frac{\delta c}{\delta z} = 0 \quad (2)$$

また吸着における物質移動速度($\gamma \frac{\delta q}{\delta t}$)は、接触面積をaとしたとき、

$$\gamma \frac{\delta q}{\delta t} = k_f a (c - c^*) \quad (3)$$

ここで $k_f a$ は総括物質移動容量係数 c^* は平衡濃度(2),(3)式より、

$$-u \frac{\delta c}{\delta z} = k_f a (c - c^*) \quad (4)$$

$k_f a$ は一定、 c は破過曲線における破過点濃度 C^B ($C^B/C^0=0.1$)と終末点濃度 C^E ($C^E/C^0=0.9$)の範囲とすると Z は、 Z^B から Z^E となる。

従って、(4)式をこれらの範囲で積分すると、吸着帯の長さ Z は、(5)式で示される。

$$Z_a = \frac{u}{k_f a} \int_{C^B}^{C^E} \frac{dc}{(c - c^*)} \quad (5)$$

ここで $\int_{C^B}^{C^E} \frac{dc}{(c - c^*)}$ は、実験における吸着等温

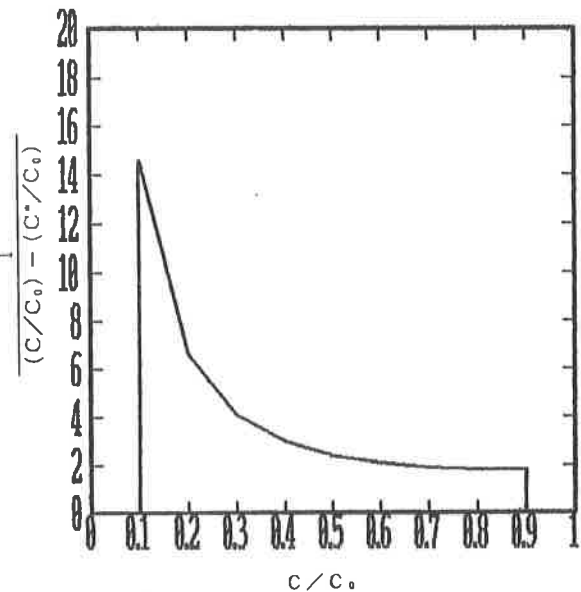


Fig 8 Relationship between $1/(C-C^0) - (C^*/C^0)$ and C/C^0

線、および操作線から描いた図8を積分して求まる。

一方、吸着帯に関する物質収支から

$$q/q_0 = c/c_0$$

ここで q_0 : 初期濃度 c_0 の時の平衡吸着量

また、吸着帯の進行速度 (v_f) は、 $c_E - c_B = \Delta \theta$ とすると

$$Z_a = v_f \Delta \theta \quad (6)$$

さらに、層の単位断面面積あたりの物質収支から

$$c_0 u \Delta \theta = \gamma q_0 Z_a \quad (7)$$

(6), (7) 式より

$$v_f = u / \gamma (c_0 / q_0) \quad (8)$$

となる。

以上の式より求められた粒状活性炭による界面活性剤の総括物質移動容係数は $0.12s^{-1}$ であった。

従って、この数値を用い、工場規模に応じた吸着塔設計が可能になる。

4. 結 言

水系洗浄剤洗浄装置を試作して、鉄板、アルミニウム板試験片に付着した数種の油分の除去挙動と粒状活性炭による陰イオン系界面活性剤の除去特性を検討した。その結果は以下のとおりであった。

(1) 鉄板、アルミニウム板試験片に付着した水溶性切削油の洗浄効率、液温 $20^\circ C$ のイオン交換水での洗浄でノズル圧力が 1 kgf/cm^2 、洗浄時間が 0.5 分、のとき両者とも 100% となった。

(2) イオン交換水の液温が $60^\circ C$ 、ノズル圧力が 1 kgf/cm^2 、洗浄時間が 0.5 分のとき、鉄板、アルミニウム板試験片に付着した粘性切削油の洗浄効率は、それぞれ 99.5% 、 97% に達した。

また、洗浄効率は、ノズル圧力、液温が高くなるにともない高くなることが認められた。

(3) 粘性の高いグリスが付着した鉄板、アルミニウム板試験片でも液温が $60^\circ C$ 、ノズル圧力が 3 kgf/cm^2 、洗浄時間が 3 分とすると、イオン交換水、界面活性剤含有水溶液とも、 99% 以上の洗浄効率となった。

(4) スプレー水洗による油分の除去は、洗浄液と金属表面の油分との結合だけでなく、むしろノズルから噴出される液粒子が金属表面へ衝突し、その結果、油分がはじき飛ばされるという効果がより強く働くものと考えられる。

(5) 典型的な陰イオン系界面活性剤である SDBS の粒状活性炭による吸着挙動の検討結果、吸着機構は、ラングミュア型であり、この式を適用して求めた飽和吸着量は、 778 mg/g で、定数 k 値は 1.29×10^{-2} であった。

(6) カラム法による実験結果を解析して、活性炭での SDBS の除去のための吸着塔設計に必要な総括物質移動容係数は、 $0.12s^{-1}$ であった。

参考文献

- 1) 間宮富士雄; 金属の洗浄, 地人書館, 127 (1991)
- 2) Motoyuki, S., "Application of Fiber Adsorbents in Water Treatment", Wat.Sci. Tec. Vol23 pp1655 (1991)