

オゾン層破壊問題を解消した 新溶剤ドライクリーナの開発

Development of New-Type Dry Cleaning Machine with Environmentally Acceptable Solvents

技術本部 宮入嘉夫*¹ 椿 泰 廣*²
服部敏夫*³
名古屋機器製作所 大関泰明*⁴

オゾン層保護問題からフロン 113 が全廃され、衣料洗浄分野では、その代替溶剤として石油系溶剤の適用が考えられるが、高沸点で乾燥性が悪く、可燃性で爆発火災の恐れがあるなどの問題を抱えており、効率的で安全な技術の出現が期待されている。本研究では、低沸点不燃溶剤の石油系溶剤に対する溶解力を活用し、洗浄後の衣料中の石油系溶剤を効率的に溶出させることによる液置換乾燥法と、全工程にわたり不燃溶剤ガス雰囲気を確認することによる不燃化法を確立した。これらの成果は、オゾン層破壊問題の解消を図ったフロン 113 代替洗浄機として、当社製品である新溶剤ドライクリーナに採用されている。

With the need to protect the ozone layer surrounding the earth, petroleum solvents that are alternatives to CFC 113 have been used for cleaning clothes. Petroleum solvents, however, have serious defects in that they are inflammable and not easy to be dried-up because of its low volatility. For further development of dry cleaning technology, we found that a specified volatile and non-inflammable solvent has available solubility in certain petroleum solvent for dry cleaning. By using skillfully thermophysical properties of two kinds of solvent above, we have established a rapid drying and non-inflammable process for dry cleaning systems. The presented procedures have been adopted in a newly-developed dry cleaning machine.

1. ま え が き

従来、当社ではドライクリーニング溶剤として、表 1 に示すフロン 113 (以下、フロンという) とパーククロエチレン (以下、パークという) を、それぞれの溶剤特性を生かしながら使分け⁽¹⁾、あらゆる衣料の洗浄に対応してきた。

フロン溶剤 (C₂Cl₃F₃) は、マイルドな溶解力 (洗浄力) を持ち、近年の衣料素材の多様化にうまく対応できることから、ドライクリーニング溶剤としても、その使用量が急伸してきたが、オゾン層保護の観点から 1995 年末生産中止となっている。

これに代わる溶剤としては、高沸点で乾燥性が悪く、可燃性で爆発火災の恐れがあるという欠点はあるものの、フロン溶剤と同等のマイルドな溶解力を持ち、洗浄剤としての歴史もある石油系溶剤 (C₉~C₁₁, 以下、石油溶剤という) が考えられる。

本報では、石油溶剤を使うドライクリーナを開発するに当たり、前述した石油溶剤の持つ欠点、並びに表 2 に示す先行他社石油機の課題である⁽²⁾、高温・長時間乾燥 (乾燥入口温度 90℃) と確実な防爆対策に対する打ち手に関する研究成果と、これに基づき開発した新溶剤ドライクリーナの概要について述べる。

2. 低温迅速乾燥・不燃化の着眼点

先行他社石油ドライクリーナの課題である“高温・長時間乾燥”及び“爆発の危険性”に対し、筆者らは、1988 年に市場投入した“トリオ機”⁽³⁾のキー技術である、低沸点不燃溶剤による高沸点液置換乾燥法に着目した。

(注) 当社ドライクリーナの商品名。パークとフロンの 2 溶剤を使いすべての衣料を洗濯する。

この技術は、高沸点不燃溶剤のパーク洗浄後に、衣料中のパークを低沸点不燃溶剤であるフロン液中に溶かし出し、フロンに置

表 1 各種溶剤の特性と洗浄対象衣料
Solvent properties and typically used clothes

溶剤種類	パーククロエチレン	フロン 113	石油系溶剤
化学式	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₃ F ₃	炭化水素の混合物
沸点 (°C)	121.2	47.6	150~210
蒸発潜熱 (cal/g)	50	35	70~100
KB 値*	90	31	24~39
引火点 (°C)	なし	なし	38 以上
洗浄対象衣料	学生服, 作業服 紳士服, 一般婦人服 など	樹脂コーティング衣料, ファッション衣料 などの, デリケート素材を多用した衣料	

*カウリブタノール値: 溶剤の油脂溶解力指標 (カウリガム (松ヤニ) の溶解特性)

表 2 先行他社石油ドライクリーナの主仕様と課題
Main specifications and problems of conventional dry cleaning machine with petroleum solvent

	主仕様	課題
A 社	・防爆対策: 真空引+N ₂ 導入 ・液再生: 減圧蒸留	・処理時間 (乾燥) が長い ・乾燥温度が高く, 時間も長い ため衣料が傷む
B 社	・防爆対策: 温度制御及び フレッシュエア導入 ・液再生: フィルタ吸着ろ過	・防爆対策に不安 ・乾燥温度が高く, 時間も長い ため衣料が傷む

換えることで、衣料中に残る乾燥対象溶剤の低沸点化を図り、低温・短時間乾燥 (乾燥入口温度 50℃) を実現したものである。

可燃性石油溶剤を使うドライクリーナに対し、上記液置換乾燥技術の活用を前提とし、本研究では、置換性・相溶性を考慮した石油溶剤及び液置換溶剤の選定並びに液置換の高効率化を図り、かつ洗浄から乾燥にわたる全工程の確実な防爆を実現した。

以下に、確立した“低温短時間乾燥技術”と“確実な防爆技

*1 名古屋研究所産器・エンジン研究室長 工博 *3 名古屋研究所産器・エンジン研究室
*2 名古屋研究所産器・エンジン研究室主査 *4 産機技術部洗機・精機設計課

術”の概要を述べる。

3. 低温・短時間乾燥技術

従来の石油ドライクリーナでは高沸点で乾燥性が悪いため乾燥温度が高く、乾燥に時間がかかるという石油溶剤取扱い上の本質的問題に対し、十分な対策が講じられていないことが、大きな課題の一つとなっている。

そのため、樹脂コーティング衣料やファッション衣料などの、デリケート素材を多用した衣料は、加熱乾燥による熱的損傷やタンプリング乾燥による機械的損傷（こすれ、摩耗）を受けるなどの、衣料事故が発生する。

上述のような欠点を有する従来法に代る方式として、低沸点溶剤を活用した液置換乾燥法による、低温・短時間乾燥技術について述べる。

3.1 置換溶剤の選定

置換溶剤を選定するに当たり、特に留意した選定基準を以下に列記する。

- 既存化学物質であること（すぐに使用できる）
- オゾン破壊係数ゼロの物質（オゾン層の保護）
- 沸点が50～60℃の物質（低温短時間乾燥）
- 不燃性でかつ不活性な物質（防爆対策と衣料損傷防止）

以上の選定基準を満足する溶剤として、表3に示す“ふっ素系不活性溶剤（以下、F溶剤という）”を選定した⁽³⁾。選定した置換溶剤は元来不活性な性質がその特徴であり、一般に置換対象である石油溶剤の溶解度が小さい。

表3 選定溶剤の特性
Properties of selected displacement solvent

項目	置換溶剤 (F溶剤)	石油溶剤 (イソパラフィン系)
化学成分	ふっ素系不活性溶剤	炭化水素
沸点 (°C)	56	47.6
比重	1.68	0.79
蒸発潜熱 (cal/g)	21	70~100
KB値	0	28~30
引火点 (°C)	なし	50~54
オゾン破壊係数	0	0

石油溶剤による洗浄後に衣料中に残留する石油溶剤を、置換溶剤中に完全に溶出させるに必要な置換溶剤量を、洗濯容量10kgのケースで試算してみる。石油溶剤洗浄・遠心脱液後の衣料中には約4lの石油溶剤が残留する。

これを、標準洗濯液量50lの置換溶剤で衣料中から完全に溶出させるには、8vol%以上の石油溶剤溶解率が必要であり、実用上更に余裕を見て置換溶剤の石油溶剤溶解率が10vol%以上必要と見定め、その溶解度向上について検討した。

図1にその一例として、一般的に石油溶剤として多用されているパラフィン・ナフテン・アロマ（芳香族）の3成分の混合系石油溶剤のF溶剤への溶解特性を破線で示す。この場合、常温（20℃）での溶解度が3vol%程度と溶解度不足なため、多量の置換溶剤が必要な上、開発機のサイズを先行他社石油ドライクリーナと同等で、かつ既納機の見直し更新を考慮した装置サイズに納めるには約3回の置換操作が必要となり、本溶剤置換法は実用上優位性を保てない。

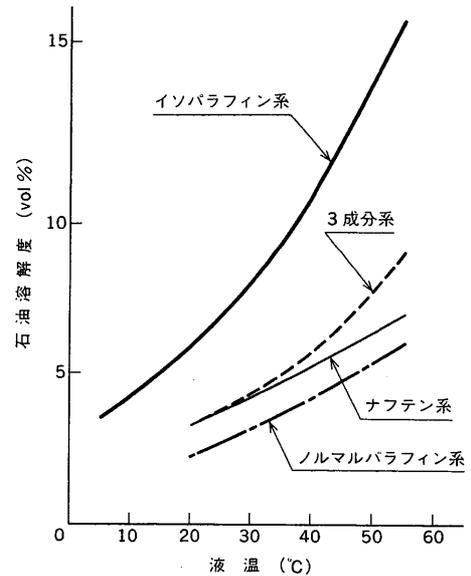


図1 置換溶剤への石油溶解度 各種石油溶剤の置換溶剤への溶解度の温度依存性を示す。
Solubility of petroleum solvents in displacement solvent

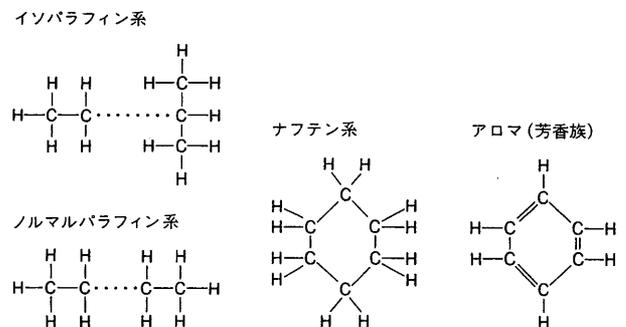


図2 石油溶剤の組成と構造 石油溶剤を構成する組成の模式図。
Molecular constitution of petroleum solvents for dry cleaning

上記装置サイズを維持させるためには、F溶剤への石油溶剤溶解度を10vol%以上にすることが不可欠な条件となり、この溶解度向上のための研究に取組んだ。

3.2 高効率液置換技術

置換溶剤として選定したF溶剤への石油溶剤の溶解度増大策として、溶解度の温度依存性と石油溶剤の構成成分（パラフィン・ナフテン・アロマ）に着目した⁽⁴⁾。

衣料洗浄分野に適用できる石油溶剤として、図2に示すイソパラフィン、ノルマルパラフィン、ナフテン系の3種について、F溶剤への溶解特性を調べた。

その結果を図1中に併記した。同図から常温下について比較すると、イソパラフィン系の石油溶剤が他の石油溶剤に比べ、2～3倍の溶解度を示すことを見いだした。

さらに、同図から分かるように、F溶剤の昇温により、いずれの石油溶剤もF溶剤に対する溶解度が増大する傾向にあることをつかむことができた。

この結果、イソパラフィン系の石油溶剤を選定し、40℃で操作することにより、F溶剤への溶解度を10vol%以上まで向上させた高効率液置換法を確立した。

これにより、石油溶剤による洗浄後の衣料中に残る高沸点で可燃性の石油溶剤を、低沸点・不活性・不燃のF溶剤中に溶出さ

せ、乾燥対象となる衣料中の溶剤の低沸点化による低温・短時間乾燥技術を確立した。

4. 確実な防爆技術

可燃性混合ガスに、二酸化炭素や窒素などの不活性ガスを添加すると、燃焼領域が減少して不燃領域が拡大するとされている⁽⁵⁾。

極めて引火性の高いガソリンを例にとった場合を、図3に示す。同図から、添加する不活性ガスの種類によって、その効果が大きく変わることが分かる。

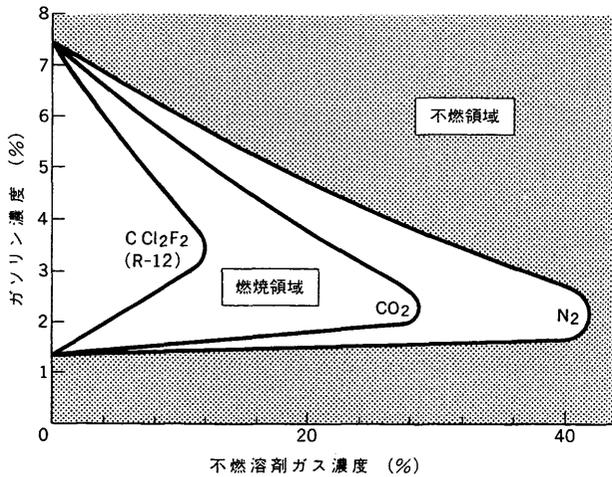


図3 ガソリン+空気+不燃溶剤ガス混合系の燃焼範囲 引火性の高いガソリンも、不燃溶剤ガスの添加で不燃領域が現れる。 Combustion limit of gas mixtures among gasoline, air and inert gas

表2に示すA社の先行開発石油ドライクリーナでは、装置内を真空引きにしたのちに窒素ガスを導入しているが、図3から窒素ガスよりも二酸化炭素ガスの方が不燃化に効果的であり、さらに、炭素(C)、塩素(Cl)、ふっ素(F)から成るハロゲン化炭化水素系の溶剤ガスの方が、より一層効果的であることが分かる。

この性質の応用展開として、前章で置換溶剤として選定した、炭素(C)とふっ素(F)から構成される引火点のないふっ素系不活性溶剤であるF溶剤ガスを使い、その雰囲気下における可燃性石油溶剤ガスの不燃化について検討し、その実証確認及び判定を専門機関(住化分析センター：千葉県姉崎)で実施した。

各種雰囲気濃度での爆発性の有無についてテストした結果を表4に示す。

その結果、F溶剤ガス濃度が20 vol %以上の条件を確保すれば可燃性石油溶剤を不燃化できることが判明した。

実用システムについては5章でも述べるが、石油溶剤による洗

浄から乾燥工程の間で、石油ガス濃度がその爆発範囲である0.6~6.2 vol %範囲内の条件になることが心配されるのは、石油洗浄からF溶剤による液置換工程に至るまでの間である。

したがって、その間は強制的にF溶剤ガス濃度を20 vol %以上の雰囲気中に確保する必要があり、具体的には石油溶剤による衣料洗浄を開始する前に、装置内にF溶剤をスプレーノズル等を使い噴霧し、装置内でガス化させている。

図4に示す選定溶剤の飽和蒸気圧及び飽和濃度線図から分かるように、20℃の常温、常圧下においても、F溶剤は容易にガス化し、図中矢印で明記するように20 vol %以上のF溶剤ガス濃度の雰囲気を得ることができる⁽⁶⁾。

これにより、不燃溶剤ガス雰囲気下で可燃性の石油溶剤を使用して衣料洗浄を行うことで、石油溶剤ガスの不燃化による確実な防爆技術を確立した。

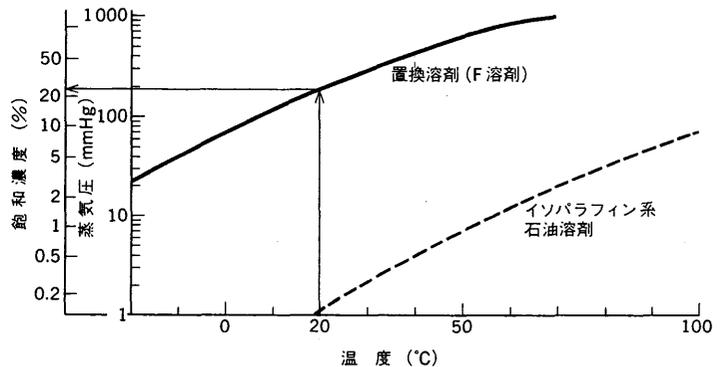


図4 選定溶剤の飽和蒸気圧と飽和濃度 選定した置換溶剤(F溶剤)は気化しやすく、20℃で石油溶剤の不燃化に必要な濃度が得られる。ただし、全圧1気圧を想定。 Saturated vapor pressure and concentration in air of selected displacement solvent

5. 製品への適用

オゾン層破壊問題を解消できるドライクリーニング溶剤として高沸点で可燃性の石油溶剤を使い、この使用に伴って生じる本質的な課題である“乾燥性の悪さ”と“爆発火災の危険性”に対しては置換溶剤を使い、当社独自の不燃・迅速乾燥システムを開発した。

その基本フロー及び性能を図5、6に示す。

図5は、全工程にわたる不燃性のF溶剤ガス雰囲気中の確保で、石油溶剤の不燃状態がキープできるシステムになっていることを示し、図6は本開発技術の応用により、短時間乾燥が可能になり高生産性が得られることを示している。

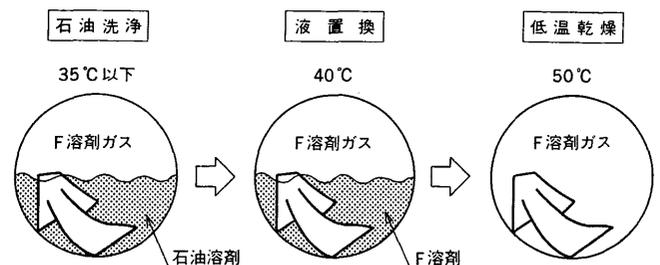


図5 基本フロー図 石油洗浄から乾燥までの全工程にわたる不燃F溶剤ガス雰囲気中の確保で、石油溶剤の不燃状態を維持している。 Drying characteristics and time cycle of dry cleaning machine

表4 爆発限界の判定試験結果 Test result on combustion limit

イソパラフィン系石油溶剤 (vol %)	置換溶剤 (vol %)	空気 (vol %)	温度 (°C)	結果 (3回実施)	判定
1.3	0	98.7	60	○○○	爆発
	10.0	88.7		○○○	爆発
	20.0	78.7		×××	不爆
	30.0	68.7		×××	不爆

[北川式爆発試験装置使用]

○：爆発 ×：不爆

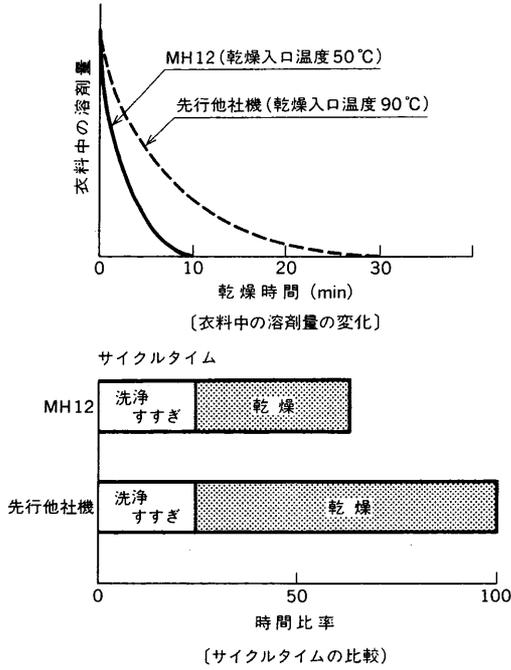


図6 乾燥工程での衣料中の溶剤量の変化とサイクルタイム比較 先行他社機に比べ開発機MH12は1/3の時間で乾燥でき、運転サイクルが短く高生産性を得ることができる。Conceptual flow of newly developed dry cleaning system with petroleum solvent

以上の技術を適用し、平成7年11月に市場投入した三菱新溶剤ドライクリーナMH12(12kgの衣料を一度に洗濯乾燥)を図7に示す。

6. む す び

- (1) 乾燥性が悪く、爆発火災の心配がある石油溶剤洗浄に対し、低沸点・不燃の置換溶剤の採用により不燃・低温迅速乾燥を実現した三菱新溶剤ドライクリーナを開発した。
- (2) 置換溶剤としては、毒性がなくオゾン層を破壊しないふっ素系の不活性溶剤を選定した。
- (3) 洗浄用石油溶剤としては、ふっ素系溶剤への溶解度が高いイソパラフィン系溶剤を選定した。
- (4) 洗浄から乾燥に至る全工程において、置換溶剤の蒸気を所定濃度以上介在させることにより可燃性混合気体の形成を防止する確実な防爆を可能とした。

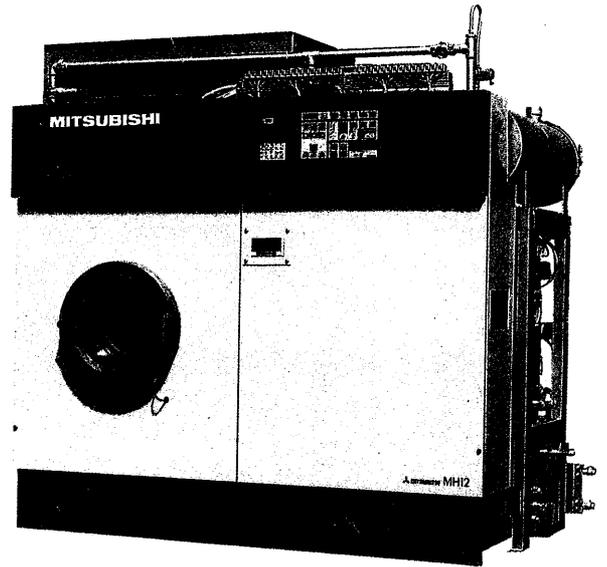


図7 新溶剤ドライクリーナ 低沸点不燃溶剤置換による低温短時間乾燥の開発技術を適用した、新溶剤ドライクリーナMH12. Newly developed dry cleaning machine

- (5) 今後は、開発した三菱新溶剤ドライクリーナのシリーズ化を図り市場ニーズに対応して行くとともに、石油溶剤の洗浄力強化により、その適用範囲の拡大を図っていきたい。

参 考 文 献

- (1) 城戸正記ほか、石油系ドライクリーニングマニュアル、ドライクリーニング研究会石油研究部会(1993-4) p.19
- (2) 服部敏夫、これからのドライクリーニングについて、代理店講習会資料(1994-11) p.2
- (3) 三菱重工、三菱新溶剤ドライクリーナ・MH12技術説明書MH-001(1995-10) p.2
- (4) 日鉱石油、第3石油類クリーニング溶剤、日鉱石油発行(1993-3) p.2
- (5) 司 忠、物性定数6集(化学工学協会)、丸善(1968-12) p.10~16
- (6) 全国クリーニング環境衛生同業組合連合会、ドライクリーニング溶剤対策調査報告書、同連合会発行(1992-3) p.34