

促進酸化法による綿布不純物分解プロセスの開発

榎本 一郎^{*1)} 中川 清子^{*2)}

Development of a cotton fabrics impurities decomposition process using the advanced oxidation method

Ichiro Enomoto^{*1)}, Seiko Nakagawa^{*2)}

Bleaching of cotton fabrics by UV-hydrogen peroxide method and ozone- microbubbles method was carried out. Both methods achieved the targeted whiteness of 80 (for dark color dyes) and whiteness of 85 (for light color dyes). In addition, compared to the bleaching of cotton fabrics using the conventional heat treatment, it was possible to significantly reduce the energy consumption and chemicals used. However, it was not possible to adequately demonstrate the combined effect of both methods at the present stage.

キーワード：促進酸化，紫外線，オゾン・マイクロバブル，綿布，漂白

Keywords : Advanced oxidation, Ultraviolet, Ozone-microbubbles, Cotton fabrics, bleaching

1. はじめに

微細気泡「ファインバブル」技術に関して，経済産業省の主導により国際標準化に向けた活動（ISO/TC281）や効果・効能のメカニズムの解明等を目的として，平成24年に一般社団法人ファインバブル産業会が設立されるなど，微細気泡利用技術への期待や関心が高まっている。特に綿布の漂白においては，愛媛県今治市の企業で事業化されるなど進展が著しい。しかし，現状では従来と同等の処理時間（約1時間）で行うためにはオゾン・マイクロバブル設備を大型化する必要がある，新たな設備に億単位の投資が必要なことから，広く普及するまでには至っていない。一方で，過酸化水素水に紫外線を当て，酸化力の強いヒドロキシラジカルを利用した綿布の漂白について研究されている^{(1)~(3)}。しかし，この技術では処理に時間を要することなどから，実用化に至っていない。そこで，両技術を併用することで設備の小型化および処理時間の短縮が期待できると考え，両技術の併用効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料および設備 試験布には綿ニット（40番単糸，目付165 g/m²，（株）色染社製）を使用した。紫外線ライトは，殺菌ライト（中心波長：254 nm），UV-Bライト（中心波長：306 nm），ブラックライト（中心波長：365 nm），UV-LED（中心波長：365 nm）の4種類を使用した。試薬として，関東化学（株）製の過酸化水素（特級）を使用した。

マイクロバブル発生装置は（株）シンワ製のプログレス750を，オゾン発生装置は（有）環境技研開発製の最大オゾン

発生量2 g/hのものを使用した。白色度測定のための測色機には（株）日本電色工業のSD6000を用いた。白色度の測定は，JIS L 1916-2000に準拠し，都内の染色業が基準に定めている淡色用85および濃色用80を白色度の目標値とした。ラジカル量の測定には，日本電子（株）製のJES-FA200を使用した。

2.2 漂白実験 紫外線・過酸化水素による漂白では，5 cm角の綿布を任意の濃度の過酸化水素溶液に浸し，綿布を取り出した後，1 kgの重りを10秒間載せて水分を除去してから各紫外線ライトで照射した。紫外線照射の強度は，ライトと綿布との高さ（距離）を変えることで調整した。

オゾン・マイクロバブルによる漂白では，昨年度までの研究^{(4),(5)}から，60分で白色度85に達することが明らかとなっていることから，紫外線・過酸化水素との併用効果に主眼を置き，全体で50分の処理時間となるよう試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 紫外線強度および波長の違いによる漂白処理の効果

図1に20 Wのブラックライト2本を使用し，5%過酸化水素溶液に浸したときの綿布の漂白試験の結果を示す。紫外線の強度は3,600 μW/cm²とし，目標の白色度80および85に達するまで紫外線に暴露した。ここでは，紫外線が一方向から当たるため，綿布の表面と裏面でそれぞれ白色度を求めた。表面の白色度は，100分照射のとき白色度80，200分照射のとき白色度85の目標値に達した。紫外線が直接当たらない裏面では，180分照射のとき白色度80に達したが，240分（4時間）照射しても白色度85にはわずかに達しなかった。この結果から，以降の試験においては10分ごとに試験布の表裏を変えることにした。

図2に紫外線強度の影響を調べた結果を示す。試験条件は図1と同様で，紫外線強度を3,600 μW/cm²と4,800 μW/cm²

事業名 平成26年度 基盤研究

*1) 複合素材開発セクター

*2) バイオ応用技術グループ

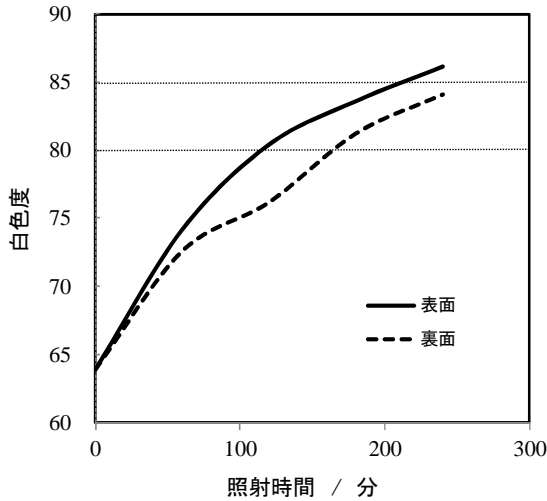


図 1. 紫外線・過酸化水素漂白による表面・裏面の白化度の違い
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 波長: 365 nm (20 W ブラックライト 2 本)

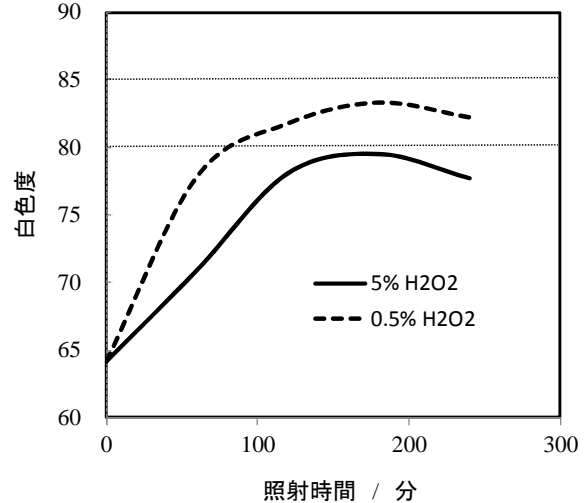


図 3. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 波長: 254 nm (20 W 殺菌ライト 2 本)

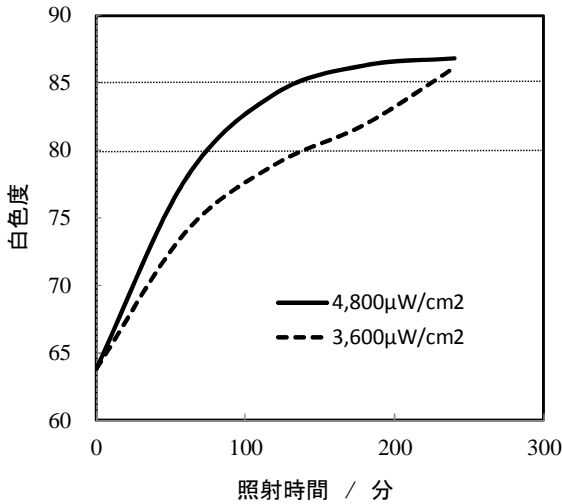


図 2. 紫外線・過酸化水素漂白による紫外線強度の影響
*波長: 365 nm (20 W ブラックライト 2 本), H_2O_2 :5%

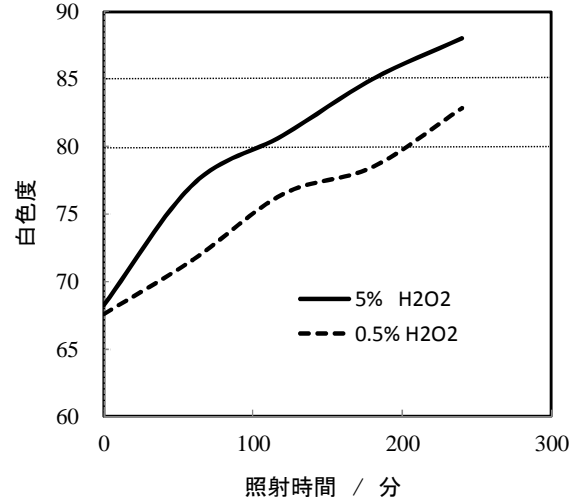


図 4. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 波長: 306 nm (20 W UV-B ライト 2 本)

で行った。紫外線強度の強い時 (4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 約 60 分の照射で白化度 80, 約 120 分の照射で白化度 85 と漂白時間を短縮できることがわかった。

紫外線の波長が綿布の漂白に与える影響を図 3 から図 6 に示す。試験条件は、いずれの波長領域でも紫外線強度を 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし過酸化水素溶液の濃度を 0.5% および 5% とした。

図 3 に 20 W の殺菌ライト 2 本を使用したときの結果を示す。殺菌ライトの中心波長は 254 nm であり、過酸化水素溶液 0.5% のとき約 60 分照射で白化度 80 に達したが、それ以上照射時間を増やしても白化度 85 には達しなかった。過酸化水素溶液 5% のときは白化度 80 に達しなかった。波長 254 nm の紫外線ライトでは過酸化水素溶液の濃度が高くなると、白化度に良い影響を与えないことがわかった。

図 4 に 20 W の UV-B ライトを使用したときの結果を示す。UV-B ライトの中心波長は 306 nm で、過酸化水素溶液 5% のとき約 100 分照射で白化度 80 に達し、約 180 分照射で白色

度 85 に達した。過酸化水素溶液 0.5% のときも約 200 分照射で白化度 80 に達することがわかった。

図 5 は 20 W のブラックライト 2 本を使用したときの結果である。図 1 の試験に過酸化水素溶液 0.5% の試験を加えたものであるが、図 4 の UV-B ライトと異なり、過酸化水素溶液 0.5% では目標の白化度に達しなかった。

図 6 は UV-LED を使用したときの結果である。LED はライトの寿命が長く省エネ効果があることから従来型の蛍光灯に置き換わっているため、ここでもその効果を確認する目的で試験した。紫外線の中心波長 365 nm はブラックライトと同じである。紫外線強度を 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ と同じ条件にして試験を行った。過酸化水素溶液の濃度の影響はあるものの目標の白化度には達せず、特に過酸化水素溶液 0.5% のときはほとんど漂白されない結果となった。

これらの試験結果から、UV-B ライトとブラックライトを使用して以降の試験を行うこととした。

3. 2 適正な過酸化水素添加量の評価 過酸化水素の

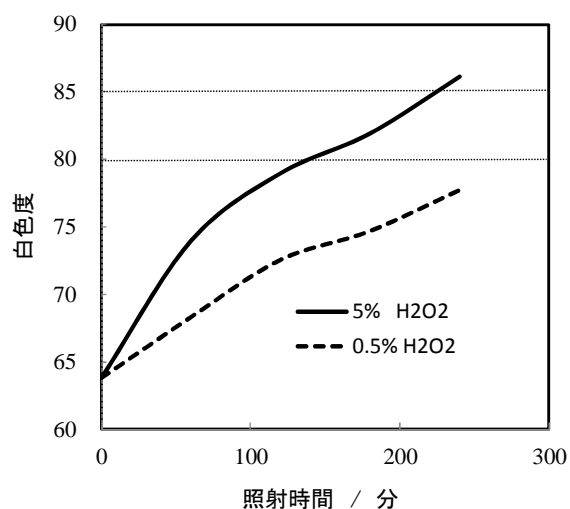


図5. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響

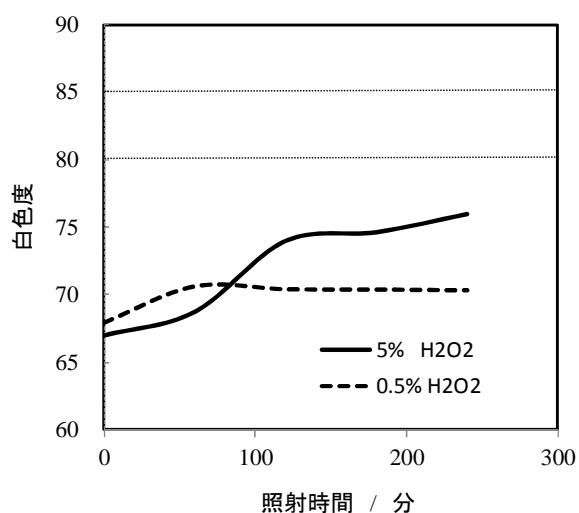
*強度：3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 2本)

図6. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響

*強度：3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (UV-LED 一体型)

適正な添加量を求めるため、照射時間を60分に固定し、過酸化水素の添加量を変えて綿布の白色度を調べた結果を表1および表2に示す。紫外線強度を4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、それぞれ20Wのライトを8本使用した。

表1および表2から、UV-Bライトにおいては試験した過酸化水素の濃度に関係なく高い白色度を示した。ブラックライトでは過酸化水素の濃度が高くなるほど白色度も良くなる傾向を示した。UV-Bライトでは60分の照射、4%以上の過酸化水素添加で目標となる白色度85に達した。ブラックライトでは60分の照射、4%以上の過酸化水素添加で目標となる白色度80に達し、30%の過酸化水素添加で目標となる白色度85に達した。

図7および図8に処理時間の影響を調べた結果を示す。表1および表2の条件から過酸化水素4%と30%を比較したものである。図7のUV-Bライトを使用した試験では、過酸化水素の濃度に関係なく、20分の照射で白色度80となり30分の照射で白色度85と大幅に時間短縮となった。図8の

表1. 適正な過酸化水素添加量の評価-20W UV-B ライト

H ₂ O ₂ %	照射時間 (min)	白色度
漂白前 (精練後)	0	66.4
30%	60	91.1
15%	60	90.1
8%	60	90.7
4%	60	89.4

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：306 nm (20W UV-B ライト 8本)

表2. 適正な過酸化水素添加量の評価-20W ブラックライト

H ₂ O ₂ %	照射時間 (min)	白色度
漂白前 (精練後)	0	65.3
30%	60	86.0
15%	60	84.0
8%	60	82.0
4%	60	81.2

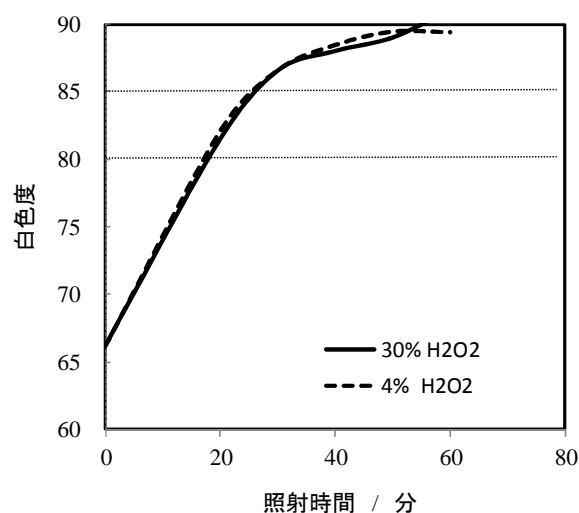
*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8本)

図7. 過酸化水素添加量の効果および処理時間の短縮

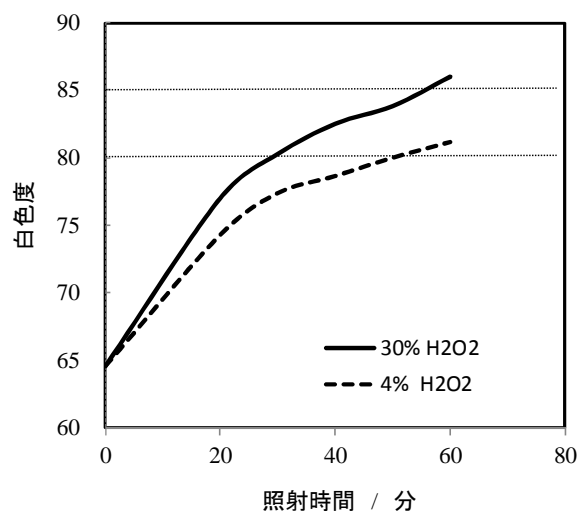
*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：306 nm (20 W UV-B ライト 8本)

図8. 過酸化水素添加量の効果および処理時間の短縮

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8本)

結果から、ブラックライト照射では過酸化水素の濃度の影響を受け過酸化水素 4% 添加では白色度 80 に達するのに 60 分必要とした。過酸化水素 30% 添加では 30 分で白色度 80 に達し、60 分で白色度 85 に達した。

3.3 紫外線・過酸化水素水とオゾン・マイクロバブルとの併用効果 表 3 に試験結果を示す。これまでの試験結果から紫外線・過酸化水素では 60 分で目標の白色度 85 に達することがわかった。オゾン・マイクロバブルにおいても昨年度までの研究^{(4),(5)}から、60 分で白色度 85 に達することが明らかとなっているため、併用による処理時間は全体で 50 分としている。試験条件は、30% 過酸化水素添加、紫外線強度 4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、20 W ブラックライト 8 本使用である。表から、50 分処理では白色度 85 には達せず、紫外線の処理時間が長いほど白色度が良くなる傾向を示した。紫外線照射 20 分以上で目標値 80 に達することがわかった。

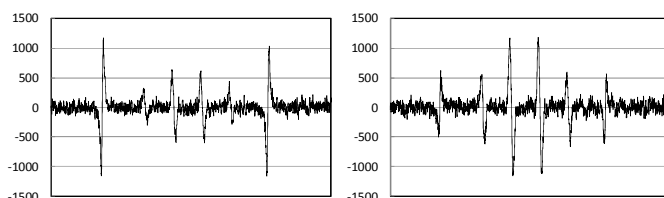
表 3. 紫外線・過酸化水素とオゾン・マイクロバブルの併用効果

処理条件	処理時間(min)		白色度
	紫外線	オゾン・バブル	
漂白前(精練後)	0	0	65.6
30% H ₂ O ₂	10	40	75.4
30% H ₂ O ₂	20	30	80.3
30% H ₂ O ₂	30	20	81.6
30% H ₂ O ₂	40	10	83.5

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8 本)

3.4 ESR による生成ヒドロキシラジカルの計測 紫外線・過酸化水素による酸化漂白では、紫外線照射により過酸化水素がヒドロキシラジカルと水に分解し、酸化力の強いヒドロキシラジカルが綿布の漂白に関与する。このため紫外線照射により過酸化水素からどの程度ヒドロキシラジカルが生成するか調べることが重要となる。しかし、20 W のライトでは強度が弱すぎて計測が困難なことから、ここでは 500 W の超高圧水銀ライトおよびキセノンライトを使用した。図 9 に結果を示す。U-340 のフィルターを使い 280 nm ~ 380 nm の紫外光を利用した。超高圧水銀ライトでは 365 nm 付近に強い波長ピークが見られるが、キセノンライトの結果に比べてヒドロキシラジカルの生成量が少なかった。超高圧水銀ライトでは 150 秒照射しており、キセノンライト照射 30 秒の 5 倍にもあたる。一方、キセノンライトは太陽光に近いスペクトルを示し、U-340 フィルターのかからない領域のスペクトルピークは少ない。この試験に関しては過酸化水素の濃度等条件設定を行い、より詳細な計測が必要となる。

3.5 消費エネルギーおよび薬品使用量の削減効果 消費エネルギーおよび CO₂ の削減は、従来法の高温加熱処理による漂白方法との比較を行った。オゾン・マイクロ



超高圧水銀ライト (150 秒) キセノンライト (30 秒)

図 9. 紫外線照射による生成ヒドロキシラジカルの計測

バブルによる綿布の漂白において、四国電力が消費エネルギーを 10~50% 削減、二酸化炭素排出量を 40~50% 削減できると試算している。今回、オゾン漂白協会による評価方式で試算した結果、消費エネルギーおよび二酸化炭素の削減率が紫外線・過酸化水素法で 50% 以上、オゾン・マイクロバブル法で 60% 以上と試算できた。薬品使用量の削減においては、従来法で使用する過酸化水素の使用量を 20 g/l と仮定した場合、紫外線・過酸化水素法では、従来法と同量の綿布を漂白するため、1/5 程度の過酸化水素のみの使用であり、他の薬品類を使用しないことから 80% 以上の削減と試算できた。オゾン・マイクロバブル法では pH 調整のための酸のみで過酸化水素および他の薬品類は使わないため、95% 以上の削減と試算できた。これらの試算結果により、消費エネルギーおよび薬品使用量を大幅に削減することがわかった。

3. まとめ

紫外線・過酸化水素による酸化漂白およびオゾン・マイクロバブルによる酸化漂白それぞれ単独では、はじめに設定した目標表値を大幅に更新したが、両者の併用効果は見られなかった。要因の一つとして両者の連続処理ができなかったことが考えられる。連続処理を行うためには、生地の自動搬送設備が必要になるため、今後の課題としたい。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 大内秋比古：「布帛の漂白方法」, 特許 3579720.
- (2) (株) 山東鐵工所, 大内秋比古：「編織物の連続漂白方法および装置」, 特許 3689726.
- (3) (株) 山東鐵工所, 大内秋比古：「編織物の連続漂白方法および装置」, 特許 3689727.
- (4) 榎本一郎, 武田浩司, 長尾梨沙, 添田 心, 星 幸則, 高橋芳郎, 渋谷良一, 増子富美, 美谷千鶴：「オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 8 号, pp.84-87(2013)
- (5) 榎本一郎：「染色加工におけるオゾン・マイクロバブルの活用」, 繊維学会誌, 70, pp.46-48(2014)