

論文

オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果

榎本 一郎^{*1)} 武田 浩司^{*1)} 長尾 梨沙^{*1)} 添田 心^{*2)} 星 幸則^{*3)}
 高橋 芳郎^{*3)} 渋谷 良一^{*4)} 増子 富美^{*5)} 美谷 千鶴^{*5)}

Effect of cotton bleaching using ozone micro-bubbles

Ichiro Enomoto^{*1)}, Koji Takeda^{*1)}, Risa Nagao^{*1)}, Shin Soeda^{*2)}, Yukinori Hoshi^{*3)}, Yoshiro Takahashi^{*3)},
 Ryoiti Shibuya^{*4)}, Fumi Masuko^{*5)}, Chizuru Mitani^{*5)}

Cotton fabrics bleached using ozone micro bubbles were examined. Since the solubility of ozone in water improves in acid, the effect of adding an acid (acetic acid) to water, and the effect of adding an electrolyte (NaCl) to stabilize micro-bubbles were investigated; a low temperature and pH 6 with 45 g of electrolyte gave the best conditions, and 1 hour of bleaching a cotton fabric gave a whiteness of more than 85. The scale of the experiment was expanded based on these processing conditions, a 2.2 kW micro-bubble generator was used, and 1 kg of cotton fabric was processed. The same whiteness of more than 85 was achieved from 1 hour of ozone micro-bubble processing, just like the previous experiment. The ozone concentration at this time was about 11 mg/L, a high concentration. Degradation of the cotton fabric due to ozone oxidization was investigated, and tensile strength was found to be comparable to the original fabric, and no degradation due to the bleaching processing was seen. However, since a merit of using ozone is expected to be an antibacterial effect, we used coliform bacillus in an examination and after the ozone micro-bubbles process was implemented, none of the bacteria could be detected.

キーワード：綿布, 漂白, 白色度, オゾン・マイクロバブル

Keywords : Cotton fabrics, Bleaching, Whiteness, Ozone micro bubble,

1. はじめに

地球規模での環境問題が数多く顕在化している現代社会において、今日の産業には地球環境に配慮した新しい仕組みを構築する事が求められている。染色加工業における精練・漂白及び染色では、高温で繊維処理を行うため多くの熱エネルギーを必要とする。事業規模にもよるが使用される用水量も多く、光熱用水コストは年間数千万円から数億円となり、製造原価の20%前後を占めるケースも少なくない。加えて、精練・漂白では化学薬品を大量に使用しており、染色加工業におけるエネルギーと薬品使用量の低減化が課題となっている。

一方、近年広範囲の分野においてマイクロバブル技術に対する関心が非常に高まってきている。マイクロバブルとは、従来からよく用いられてきたミリバブルとは異なる固有の物理化学的特性を示す事が知られている。厳密な規定はないが、一般には気泡径が50 μm以下のものをマイクロ

バブルと呼び通常の気泡と区別している。マイクロバブルを利用した技術は湖沼の水質浄化や機械部品類の脱脂洗浄、水産業におけるカキの養殖等で既に効果が報告されている。繊維産業においても、マイクロバブルとオゾンガスを併用して羊毛の防縮を行う加工⁽¹⁾⁽²⁾や、綿織物の漂白処理等で研究⁽³⁾が進められている。オゾンは酸化力が高く、綿に存在する色素を分解して漂白する特性がある。オゾンを用いた漂白は室温で処理を行う事ができるため、エネルギーの消費量や漂白時の薬品使用量の低減化が期待されている。

本研究では、オゾンマイクロバブル化して効率よく液中に分散させる事で染色槽内の溶存オゾン濃度を高め、綿布を効率的かつ環境にやさしい方法で漂白する事を検討した。

2. 実験

2.1 試料及び漂白試験 試料として、質量351.09 g/m²、厚さ1.49 mmの綿布を使用した。マイクロバブル発生装置は株式会社シンワ製のプログレス750を用い、オゾン発生装置は、最大オゾン発生量2 g/hの有限会社環境技研開発製のものを用いた。漂白試験は、試験浴槽の温度の影響、酸添加の影響、電解質(塩)の添加効果に関して行った。

2.2 評価試験 試料の漂白効果は、処理後の白色度で調べた。白色度は、綿布の収縮を防ぐため漂白処理後

事業名 平成23,24年度 共同研究

*1) 繊維・化学グループ

*2) 生活技術開発セクター

*3) 株式会社バイカダイニングワークス

*4) 株式会社シンワ

*5) 日本女子大学

の綿布を平ら干しにより乾燥させ、測色機で計測をした。測色機は株式会社日本電色工業のSD6000を使用し、JIS L 1916:2000 7.1 a), c) に従い綿布の白色度を求めた。

オゾン酸化による漂白のため生地劣化が予想されることから、引張強度試験を行い劣化の程度を調べた。漂白処理前後の生地の引張強度を JIS L 1096:2010 8.14.1 a) に準拠して試験を行い、過酸化水素法による漂白生地と比較した。加えて、オゾンを利用する事により殺菌効果が期待できることから、殺菌性を調べた。高圧蒸気滅菌 (120℃, 15分) したタオル生地に大腸菌を滴下し、試験試料とした。試料を常温の60 Lの水槽で60分攪拌洗浄したものと、オゾン・マイクロバブルを使用して同様に処理したものとの比較を行った。洗浄水には蒸留水を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 漂白試験 綿布の実用的な漂白条件を確立する事を目的として、オゾン・マイクロバブルによる試験を行った。オゾンの水中への溶解性は低温側で良くなる事が知られており、溶存オゾン濃度は0℃で39.4 mg/l, 25℃で13.9 mg/l, 60℃で0.0 mg/lとされている¹⁾。図1に常温 (約23℃) と低温 (約10℃) での溶存オゾン濃度を示す。但し、試験に使う水槽の水はマイクロバブル発生装置のポンプで循環しているため、装置のモータの熱で温められ、約23℃で開始した常温での水温は、90分後には40℃近くになった。冷却器を使用しての低温でも、約10℃で開始したものが90分後には27℃程度に温められた。

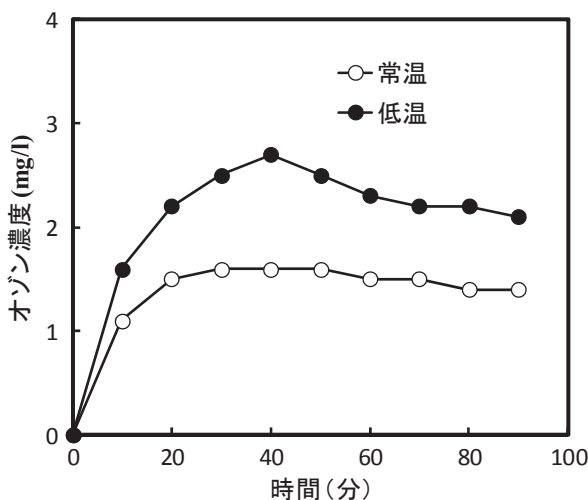


図1. 水温の違いによる溶存オゾン濃度の影響

図1から、低温側で溶存オゾン濃度が高くなる事がわかる。常温、低温ともに試験開始から40分経過した頃、溶存オゾン濃度が最大となり、常温で溶存オゾン濃度が1.6 mg/l, 低温で溶存オゾン濃度が2.7 mg/lと常温時の倍近い値となった。その後処理時間の増加に伴い、溶存オゾン濃度は両者とも緩やかに減少した。オゾンの水中への溶解性は低温側で良いことから、これらの結果は水温が関係していると考えられる。

この条件で60分及び90分処理した時の白色度を図2に示

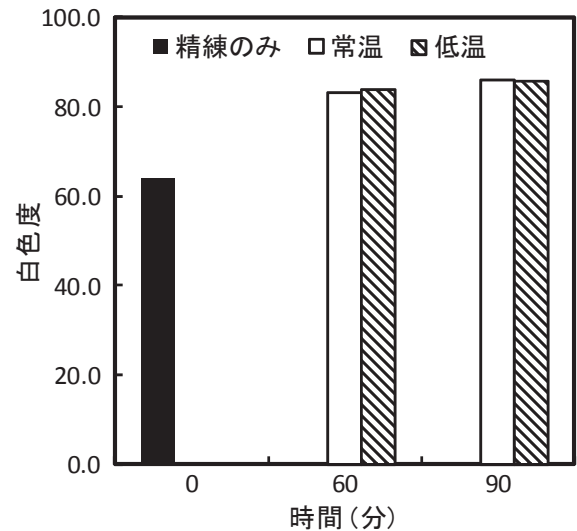


図2. 水温の違いによる白色度の影響

す。常温60分の処理での白色度83.2に対して、低温60分の処理での白色度は84.0と、両者で大きな違いは見られなかった (図2)。更に30分処理を継続して90分処理しても、両者とも白色度が86程度となった。白色度86という数値は、一般に行われている過酸化水素による綿布の漂白と同等の値であり、精練のみの白色度が64.1であったので、オゾン・マイクロバブルによる処理で、綿布を十分な白さに漂白できる事ができた。

オゾンは酸性側とアルカリ側で性質が異なり、半減期も異なる事が知られている¹⁾。酸化力を示す酸化還元電位のオゾンの値は、2.07 Vとフッ素の2.87 Vに続いて高く、半減期はpH 2の時 10^5 秒とpH 10の約1秒に比べて格段に長い。これらの事から、綿布を処理する水槽を酸性にする事がオゾンの効果を促進させる事になる。

図3に酸の添加による白色度の結果を示す。また、マイクロバブル自体、表面にマイナスの電荷を帯びている事か

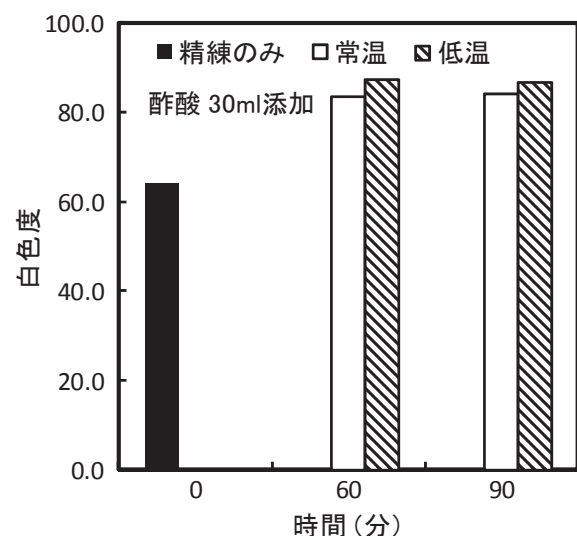


図3. 酸の添加による白色度の変化

ら，水中でマイクロバブルを安定化させるためには電解質の添加が効果的とされており，この効果について検証した(図4)。電解質として塩化ナトリウム(NaCl)を使用した。

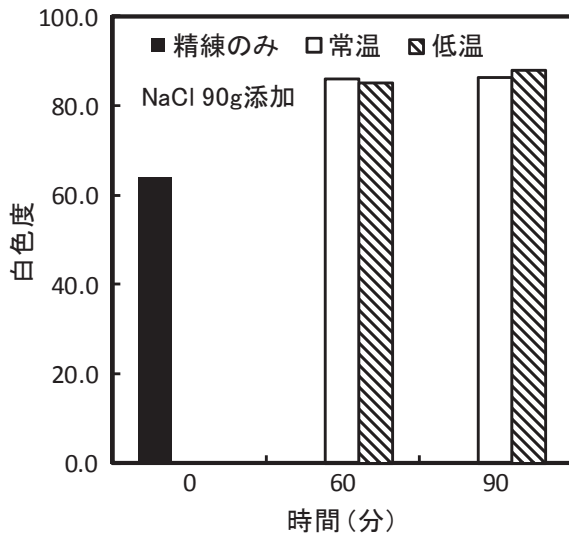


図4. 電解質の添加による白濁度の変化

酢酸 30 ml 添加した水槽で，常温 60 分の処理での白濁度 83.8 に対して，低温 60 分の処理での白濁度は 87.3 と，酸を添加しない図 2 の結果と比較して低温時にわずかな漂白効果が表れた。90 分処理に関しては，常温で 84.1，低温で 86.8 と，図 2 に比べて常温処理でわずかに白濁度の低下が見られたものの，相対的にわずかではあるが低温時に酸の添加効果がある事がわかった。

塩化ナトリウム 90 g を添加した水槽で，常温 60 分の処理での白濁度 85.9 に対して，低温 60 分の処理での白濁度は 85.2，90 分処理に関しては，常温で 86.3，低温で 88.1 となり，図 2 の無添加の値に比べて白濁度が向上した。

図 3 及び図 4 の結果から，酢酸と塩化ナトリウムの両方を添加した水槽で更に白濁度の向上が望めると考えたが，予想に反して白濁度はよくなかった。この原因に関して現在詳細に検討しているところである。

3. 2 評価試験 オゾン・マイクロバブルによる処理で，綿布を漂白できる事が確認できたが，酸化により生地劣化が予想される事から，引張強度試験を行い劣化の程度を調べた。表 1 に試験結果を示す。

オゾン・マイクロバブルによる漂白と過酸化水素による漂白はともに 1 時間処理を行い，白濁度はそれぞれ 85.4 と 86.7 のものである。表から，オゾン・マイクロバブルで漂

表 1. 綿布の引張強度試験

生地	たて方向 (N)	よこ方向 (N)
原布	304	378
オゾン・マイクロバブル漂白布	307	380
過酸化水素漂白布	280	372

白した綿布は原布とほぼ同じ数値であり，この漂白処理による生地劣化は生じなかった。一方，主流の過酸化水素漂白では生地劣化が見られ，特に糸本数の少ないたて方向で顕著であった。図 5 に引張強度試験に使用した綿布の写真を示す。ここでのオゾン・マイクロバブルによる漂白では，pH 調整のための酢酸とマイクロバブルの水中での安定化のための塩化ナトリウム以外，薬剤を使用していない。更に，過酸化水素漂白は 90℃～95℃の熱湯で行うが，オゾン・マイクロバブル漂白は常温で行っている。



図 5. 各種漂白後の綿布

①：綿原布，②：オゾン・マイクロバブル漂白布，③：過酸化水素漂白布

綿布への漂白以外でオゾンを利用する事の利点として殺菌効果が期待できる事から，大腸菌を使ってその効果を調べた。結果を表 2 に，図 6 に写真を示した。

表 2. オゾン・マイクロバブルによる綿布の殺菌試験

試験菌	試料 1 枚当たりの生菌数		
	検体作動前	検体作動後①	検体作動後②
大腸菌	1.5×10^6	2.7×10^5	< 10

①：オゾン・マイクロバブル無し，②：オゾン・マイクロバブル有り

表 2 の① (図 6 の b) オゾン・マイクロバブル無しは，浴槽で攪拌のみを行った状態であり，表 2 の② (図 6 の c) オゾン・マイクロバブル有は浴槽で攪拌した状態でオゾン・マイクロバブルを作動させて試験を行っている。大腸菌を滴下した綿布を攪拌しただけでは多くの大腸菌が綿布に残っているが，オゾン・マイクロバブルで 1 時間処理すると，検出限界以下となった。今回，漂白処理と同じ 1 時間での殺菌効果を調べたが，短時間の処理でも十分に効果のある事が考えられる。以上のことから，オゾン発生装置とマイクロバブル発生装置を組み合わせる事で，従来の過酸化水素漂白による方法と同程度の白濁度が得られることがわかった。

次に，これら試験条件を基に実験規模を拡大して綿布の漂白処理を行った。マイクロバブル発生装置はこれまでの実験機の約 3 倍の出力 2.2 kW の装置を利用した。これに伴いオゾン発生装置もこれまでのオゾン発生量 2 g/h の装置からオゾン発生量 9 g/h の装置を利用した。これらの設備を利

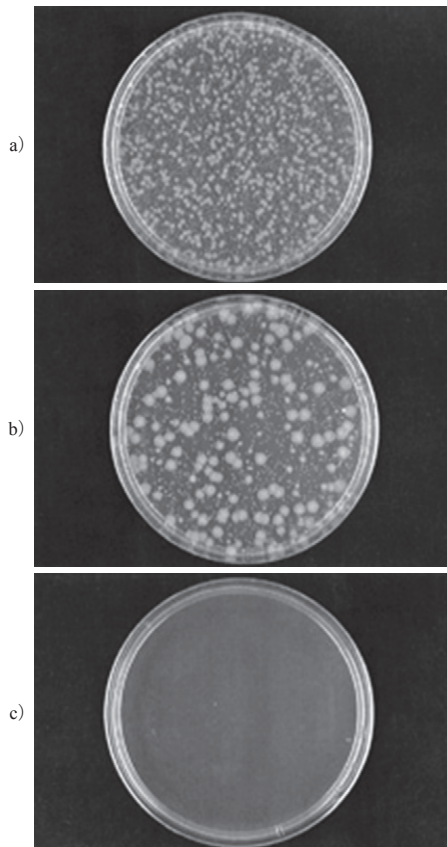


図6. 綿布の生菌数を測定した寒天平板

- a) : 作動前, b) : オゾン・マイクロバブル無し,
c) : オゾン・マイクロバブル有り

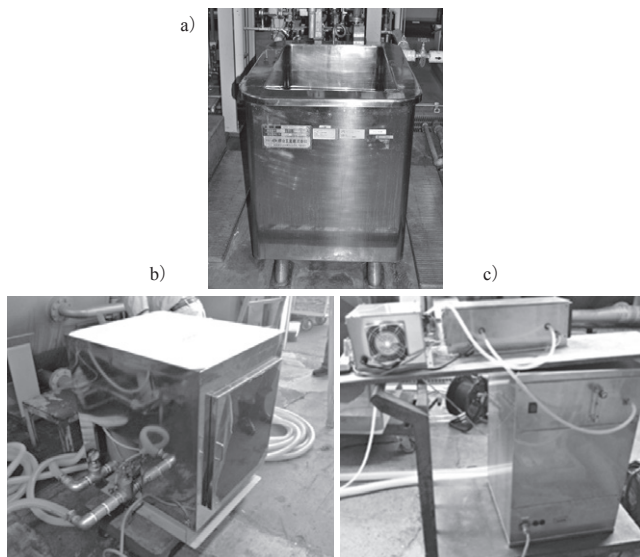


図7. スケールアップした設備一式

- a) : 染色槽 200 L, b) : マイクロバブル発生装置 2.2 kW
c) : オゾン発生装置 9g/h

用して、綿布1 kgを200 Lの水槽に入れて1時間オゾン・マイクロバブルで漂白処理を行ったところ、白色度85以上が得られた。この時の溶存オゾン濃度は約11 mg/Lと高濃度であった。更にスケールアップして綿布を10 kgとした処

理では、溶存オゾン濃度が約4 mg/Lと実験室条件より高いものの十分な白色度は得られなかった。スケールアップした設備一式を図7に示す。実験室では溶存オゾン濃度が約3 mg/Lでも十分な白色度が得られていたが、この時の生地は10 gであったので漂白処理に十分なオゾン量であったものとする。

4. まとめ

オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白試験で、処理温度を低温にする事や酸及び電解質の添加により、従来の過酸化水素漂白と同等の白色度を得る事ができた。このことから、オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白は染色加工業で課題となっている消費エネルギーと薬品使用量の低減化が可能な方法と言える。

染色加工におけるオゾン・マイクロバブルの効果は、工業分野や農水産業分野に比べてまだまだ手探りの段階であり、多くの検証が必要である。本研究を含め、オゾン・マイクロバブルの特性を十分に理解し、活用していく事が重要となる。今後、更に実用的な規模に引き上げて、消費エネルギーや使用薬剤の削減量の効果を明らかにしていきたい。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月19日再受付)

文 献

- (1)中瀬一博, 大島邦裕:「獣毛の改質方法」, 特開2001-164460.
- (2)市村 恒, 梅原 亮:「防縮性に優れた獣毛繊維およびその製造方法」, 特開2002-105851.
- (3)小林孝之, 浅野春香, 山本周治:「オゾンマイクロバブルによる綿繊維の新規漂白法」, 繊維機械学会誌, Vol.63, No.7, pp.374-377 (2010).