



# 化学洗浄から物理洗浄への転換\*

刑部 真弘\*\*

## 1. 化学洗浄と物理洗浄

最近、家庭の台所に奇妙な“たわし”が置いてある。アクリル製の毛糸で編んだ“たわし”である。これを用いると、油の付いた食器でも洗剤なしにきれいになるという。要するに、機械的な作用によって、こびりついた油を除去する道具である。環境問題に関心の高い主婦の間では、従来の化学洗剤を用いた化学洗浄から、このような物理洗浄への転換が早くも始まっている。化学洗剤のなかには、有害な物質が含まれているものも多い。また、従来、ドライクリーニングの洗浄剤として、化学物質であるテトラクロロエチレンが多く使用されていたが、環境規制の強化により可燃物である炭化水素系溶剤への転換を進めざるを得なかった経緯もある。

眼鏡屋さんに行くと、眼鏡洗浄器をよくみかける。これは、超音波洗浄器の一種であり、振動回数が一秒間に数万回という超音波により、水中で微小なキャビテーション気泡を発生させ、その力で汚れを取る物理洗浄装置である。醤油をつけた絹のハンカチなら15分、二日前の血液がついたガーゼでもおよそ1時間で洗浄する超音波洗濯機も登場した。

洗浄は、一般生活に密接に関連した分野だけではなく、産業界においても頻繁に行われる重要なプロセスである。従来、機械加工部品の洗浄には、毒性が無く洗浄能力の高いトリクロロエタンを、洗浄溶剤として用いてきた。洗浄の目的は、部品に付着している金属加工油、防錆油、焼き入れ油やはんだフラックスなどの除去である。ところが、トリクロロエタンは、フロン113と同様にオゾン層

を破壊し、地球上の生物に重大な影響を及ぼす恐れがあるとして、1995年以降、生産及び輸入が中止され供給が止まった特定化学物質である。すでに、米国では1993年に、オゾン層を破壊する物質を使用した製品に対してラベル表示が義務づけられ、トリクロロエタンの消費量が激減した。この時、企業の多くは、規制を受けていないトリクロロエチレンや塩化メチレンなどの塩素系洗浄剤へ切り替えたと考えられる。しかし、トリクロロエチレンや塩化メチレンなどは、揮発性の高い発がん性物質であり、従来から使用を制限されてきた物質である。また、最近では、可燃物であるという欠点はあるが、毒性の少ない炭化水素系洗浄剤<sup>1)</sup>も、多く使われるようになってきた。しかし、炭化水素化合物は、CO<sub>2</sub>と同様な地球温暖化物質である場合もあり、最終的には化学物質を用いない水による物理洗浄が理想である。

表1に、代表的な洗浄剤の物性(大気圧、20℃)を水と比較して示した。水の表面張力は温度とともに減少し、100℃では20%程度減少するが、それでも、トリクロロエタンや炭化水素系溶剤の表面張力よりもかなり大きい。また、一般的な有機溶剤の表面張力も、水よりはかなり小さい。このため、トリクロロエタンや炭化水素系溶剤の利点は、その小さな表面張力のため、ネジ山や穴等の

表1 各種洗浄剤の性質

	水	トリクロロエタン	炭化水素系溶剤
化学式	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
沸点℃	100	74	200~220
密度 kg/cm <sup>3</sup>	998.2	1350	810
表面張力 ×10 <sup>3</sup> N/m	72.5	26	26
引火点℃	なし	なし	73

\*原稿受付 平成9年10月8日

\*\*正会員 東京商船大学 (江東区越中島2-1-6)

入り組んだ微細部品に侵入し、汚れを溶解・剥離できることである。また、水にほとんど溶けないため、金属を錆びさせる恐れが少ないことも挙げられる。炭化水素系溶剤の欠点は、引火点温度が比較的lowく、取り扱いに注意を要することである。

## 2. 水の現状とその特性

水を用いた物理洗浄を目指す場合、水の特性を理解しておくことが重要である。我々が、最も一般的に接することができる水は、水道水である。1993年12月より施行された水道水の水質基準をみて驚いたのは、その規制項目が大幅に増えたことである。従来、26項目であったものが、85項目にもなった。その中で挙げられている、規制対象の主な化学物質を、表2に示す。洗浄溶剤として用いられてきた、または現在も用いられているいくつかの物質(トリクロロエタン、トリクロロエチレン等)も含まれている。この他にも監視項目として多くの化学物質が挙げられている。この規制ができたということは、逆に、我々が普段接している水にもこれだけの化学物質が含まれている可能性があるということである。人間が造り出した化学物質がこれだけ含まれているというのは正常な状

表2 水道水中の規制化学物質

分類	規制項目化学物質
一般有機化学物質	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン 四塩化炭素 1.1.2-トリクロロエタン 1.2-ジクロロエタン 1.1-ジクロロエチレン シス-1.2-ジクロロエチレン ジクロロメタン ベンゼン 1.1.1-トリクロロエタン
消毒副生成物	総トリハロメタン クロロホルム プロモジクロロメタン ジクロモクロロメタン プロモホルム
農薬	チウラム シマジン チオベンカルブ 1.3-ジクロロプロペン

態ではない。化学物質を今までふんだんに使い、それを無造作に環境へ廃棄してきた人類への警鐘と考えられる。

一般の水道水には、化学物質の他にもカルシウム、マグネシウム、鉄、銅等の多くの無機物質が溶け込んでいる。このことから分かるように、水は物質を溶かす能力の極めて大きな液体である。最近、半導体の洗浄は、超純水を用いて行われているが、この超純水を製造するのには、水の高い溶解能力が難点といわれている。また、温暖化物質であるCO<sub>2</sub>が水に溶解すると、水は酸性になりさらに多くの物質を溶解させる。

水の中に物質が溶け込むメカニズムを理解するために水の構造について少し紹介する。図1に示したのは、圧力Pと温度Tの関係で示した水の状態図である。左から氷(ice)、水(water)、蒸気(steam)の領域が示され、それらの境界線が一つに集まったのが三重点(Triple point)である。この点は、氷、水、蒸気の三状態が共存し、例えば熱力学的な内部エネルギーやエントロピーの零点として用いられている。ここで注目するのは、三重点から伸びた氷と水の境界が左に傾斜していることである。ほとんどの物質では、三重点から右に傾斜しており、左上がりの境界をもつ物質は、水の他には、ビスマス、アンチモン、ガリウム、タリウムだけである。このことから水は特殊な流体であることがわかる。また、この左上がりの特性のために、図のA点の氷の状態に圧力を加えると、B点の水の状態へと変化する。例えば、スケート靴の刃が氷面と接する面積は非常に小さいため、人間の体重でも氷面に高い圧力を加えることができる。このため、摩擦による熱発生がなくても加圧により氷が水に変化し、刃面の下に水の流体潤滑部を作成し滑走できることになる。

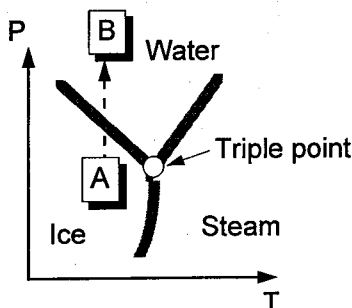


図1 水の状態線図

さて、圧力を加えると水になるというのは、もう一つ重要なことを示している。それは、氷は非常に“すきま”の多い物質であって、圧力を加えることにより、その一部分の“すきま”に分子が飛び込んだ状態である水ができることである。すなわち、氷よりも水の方が密度が大きく、氷は水に浮く。意外にも、この“すきま”の多い水や氷の構造は、ようやく最近になって、核磁気共鳴装置(NMR)等を用いて明らかにされつつある。

水分子は、図2に示したように一個の酸素(O)と二個の水素(H)が結合してできた化合物で、角HOHは、 $104^{\circ}5'$ である。酸素原子と水素原子の結合電子対は、酸素原子の電気陰性度が水素原子に比べて大きいので、酸素原子側に偏っている。その結果、正電荷の重心と負電荷の重心が一致しない極性分子となっている。このため、マイナス電荷を持つ酸素原子と、プラス電荷を持つ隣の水分子の水素原子との間にクーロン力が働き、図3に示すような“すきま”の多いクラスターを形成しやすい。酸素原子と隣の分子の水素原子のクーロン力による結合を“水素結合”と呼んでいる。水は、このような大小様々なクラスターと単独の水分子が共存した構造になっていると考えられている。なお、図3では、水分子が5個結合したクラスターを2種類示したが、クラスターのサイズは温度等の条件に影響されるだろうと考えられているだけで、いまだに統一的な見解はない。

水の大きな表面張力も、“水素結合”すなわちクラスター構造に起因すると考えられる。なお、温度上昇とともに水の表面張力が低下するが、温度とともにクラスターサイズも変化することに起因するという説もある。また、水を蒸気にするためには、このクラスターに熱エネルギーを与えバラバラの水分子にする必要があるため、大きなエネルギーすなわち潜熱を必要とする。逆に、すべての水分子をクラスター構造とすれば、非常に蒸発し難い水ができると言われている。

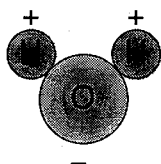


図2 水分子の構造

### 3. 水への溶解機構

エタノール(アルコール)と水は任意の割合で混ぜることが可能である。エタノールの分子式は、 $C_2H_5OH$ であり、水酸基(OH)とエチル基( $C_2H_5$ )で構成されている。水酸基は、水分子と“水素結合”を行うため、親水基とも呼ばれている。また、エチル基は、炭化水素と呼ばれる化合物で、いわゆる油の一種で、水に溶けにくい性質を持っているため、疎水基と呼ばれる。図4に示したのは、親水基を丸(O)、疎水基を線(|)で表したエタノールの模式図である。この疎水基をもったエタノール分子は、水に非常によく溶解する。これは、水酸基が強力に水と水素結合し、水の“すきま”に疎水基が入り込むためと考えられている。すなわち、水の“すきま”は、エタノールの疎水基である $C_2H_5$ を飲み込むほど大きい。実際に、水 $xm^3$ とエタノール $ym^3$ を混ぜ合わせた“水割り”の体積は、 $x+ym^3$ より小さくなり、“すきま”が埋まったことを示す。また、エチル基に水素原子が一個くっついた炭化水素系気体であるエタンや、炭化水素系液体(いわゆる油)等は、水酸基はなく、水には溶けない。

さて、油を溶かすためには、洗剤あるいは界面活性剤と呼ばれる物質を用いる。興味深いのは、これらの物質は、アルコールと同じように疎水基と親水基で構成されていることである。アルコールの疎水基は、水の“すきま”にうまくはまり込んだが、洗剤分子の疎水基はアルコールに比べては

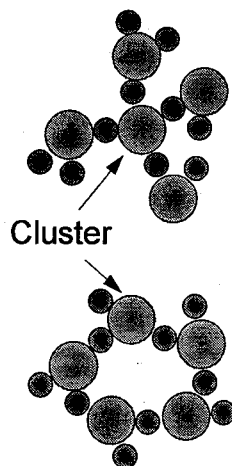


図3 クラスター構造

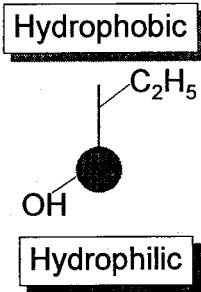


図4 疎水基と親水基

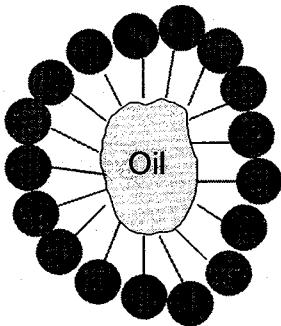


図5 洗剤ミセル

るかに長く、水の中に入り込むためには大きなエネルギーを必要とする。少量の洗剤を水に入れると、疎水基は水からはじき出され、疎水基を水の表面に出し、親水基が水中にあるような配置をとって、ずらりと水面上に並ぶことが知られている。この場合、水面上には油である疎水基が並び、水面に油膜を作ったようになるため、水面からの水分子の蒸発を防止することができる。熱帯地方の貯水池では、蒸発による水の損失が結構大きく、この方法が実際に適用されている。

さて、洗剤分子を大量に投入し攪拌を行うと、洗剤分子は、疎水基を内側に、親水基を外側に配置したボール状の形態でしか水中に存在できない。この構造を洗剤ミセルと呼ぶ。水中に油が存在する場合、洗剤ミセルは、図5のように油を取り込む。この場合、疎水基が油に接し、親水基が水分子と接し安定した状態となっている。これが、洗剤が油を浮遊させ、汚れをおとす原理である。

#### 4. 水を用いた物理洗浄

油成分を含む汚れを洗浄する場合、化学洗剤を

用いて水に浮遊させるか、油(炭化水素溶剤等の化学物質)自体を用い、それに溶かし込み洗浄する方法がとられてきた。これに対し、それらの化学物質を用いなくて、前述した“たわし”や“超音波洗浄器”のように水の物理的な作用で汚れをはがしとる方法が考えられる。最近、水を用いた物理洗浄がいくつか登場してきたので以下に整理してみる。

**4.1 スチームインジェクタを用いた高温温水洗浄** 従来、船舶技術者によってタンカーの油槽等の洗浄に用いられてきた方法である。最近では、陸上産業においても、配管や熱交換器の洗浄に用いられている<sup>(2)</sup>。スチームインジェクタの構造を図6に示す。常温水を軸中心の水ノズルから噴射し、蒸気を水ノズル外側と混合部入口とで形成される環状の蒸気ノズル部に供給する。この環状部で加速された蒸気は、混合部より侵入し水噴流を加速し、スロートに高速水流を作る。スロート以降では、蒸気はすべて凝縮し終わり、流れは蒸気により温度上昇した水単相流となり、ディフューザーで減速され圧力上昇する。最近のインジェクタの場合、吐出圧は入口蒸気・水圧力の2~5倍に達する。例えば、ボイラ等により0.5MPaの蒸気・水を供給した場合、吐出圧は2MPa以上となり、吐出水温も100℃を超える。蒸気源が確保できる場合には、スチームインジェクタに蒸気・水を供給して起動すると、直ちに高温温水が得られるのですみやかに洗浄作業ができる。また、さらに蒸気量を増大させると、噴出ジェット中に気泡が含まれ、ちょうど前述した超音波洗浄のような状態になり、金属表面加工までできるという報告もある。

**4.2 高温純粋洗浄システム** 図7にシステムの概念図を示す<sup>(3)</sup>。生産ラインを流れてきた洗浄対象物は、高温純粋ジェット水による前洗浄室、本洗浄室、乾燥室を通過していく。蒸発法で製造される高温純水の特徴は、

1. 溶存酸素およびシリカが極めて少ない。
2. 原水を80℃以上に加熱するため、生菌の繁殖

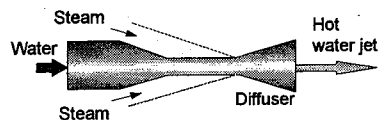


図6 スチームインジェクタ

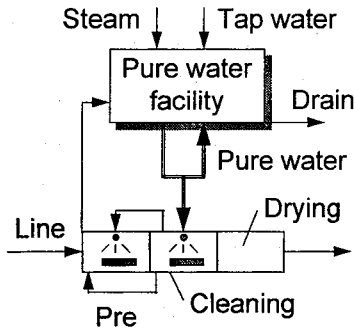


図7 高温純粋洗浄システム

がない。

3. 蒸発・凝縮という相変化を伴うため、原水水質の影響を受けにくく、安定した水質が得られる。などである。これを用いて、プラスチック成型品、圧延鋼板、ベヤリング鋼球、冷蔵庫放熱パネル、自動車エンジン用インジェクター、燃料弁ノズル等が良好に洗浄可能と報告されている。

4.3 蒸気洗浄システム 前述したように、水の表面張力は比較的大きく、ネジや孔等の機械部品の微細部分に侵入しにくいいため、これらの部分をもつ部品を洗浄するときに難点がある。また、水を用いた場合、乾燥工程が必要となる。これは、高温水を用いることにより、その乾燥時間の短縮は可能であるが、水の蒸発潜熱は非常に大きく、乾燥時間は少なくない。これらは、水のクラスター構造に起因するものである。このクラスター構造を断ち切った状態、すなわち蒸気を用いた洗浄方法であれば、上述した問題点は解決できる。著者らは、この蒸気洗浄を機械加工後のリベットに適用してみた<sup>(4)</sup>。リベットは、図8に示したような形状であり、大きさも数cm程度であり、しかも中央部に孔が空いた洗浄し難い形状となっている。従来は、表面張力の小さなトリクロロエタンを用いて、機械加工油を主体とする汚れ成分を溶解・洗浄してきた。

リベットを蒸気による物理洗浄するシステムの概念図を図9に示した。ボイラにより、飽和または過熱蒸気をつくり、それを数本のコンテナ容器に充填したリベット層を通過させ、蒸気の物理作用で洗浄する方法である。コンテナ容器へのリベットの供給方法はバッチ交換式とする。ここで、過熱蒸気を用いる場合の利点は、

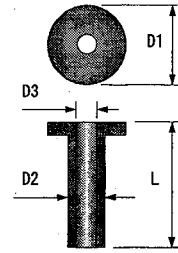


図8 リベット

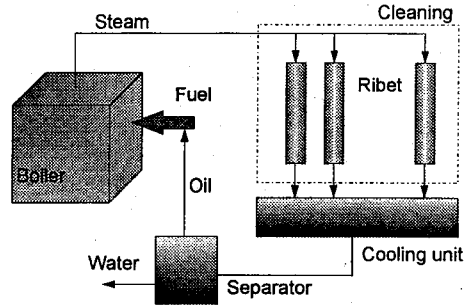


図9 リベット蒸気洗浄システム

1. 乾燥工程が必要でなくなる。
2. 機械加工後のリベットに必要な焼鈍 (annealing) 温度までもっていければ、焼鈍工程の省略が可能になる。

などである。リベット層を通過後の蒸気は、出口に設置した冷却ユニットで廃熱回収され凝縮する。凝縮した汚れ成分を含む水は、油水分離器で水と油に分離され、油はボイラ等で燃焼する。直径40mmのコンテナ容器に、215mm高さまで各種リベットを充填した実験が行われており、飽和蒸気及び過熱蒸気を用いて、非常に短時間(約1分)で良好な洗浄が行われたことが報告されている<sup>(4)</sup>。その際、洗浄されたリベットの写真を図10に示した。洗浄されたリベットの右側には、洗浄前の汚れが付着し黒ずんだリベットも写っている。なお、この汚れ成分は、家庭用の化学洗剤では除去不可能であったことを付記する。

## 5. おわりに

最近、東京湾の海水がきれいになり、江戸前の魚もよく獲れるといわれている。晴海埠頭近くでウィンドサーフィンをしている人もいるし、私自身その近くで生活しているが、汚れた海という意

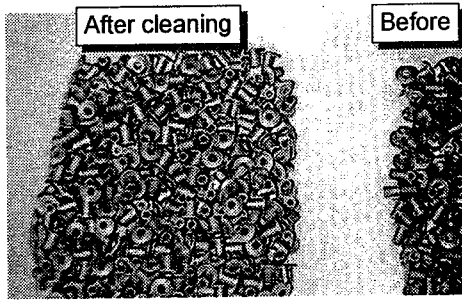


図10蒸気洗浄後のリベット

識をもってはいない。ただし、数年に1回、練習船で外洋から東京湾に帰ってくると、館山沖ですでに海水の色が少し変なのに気がつく。さらに、晴海埠頭までくると、海水の色はとてつもなく汚れているように見える。今、問題となっている環境汚染は、これと同じなのかもしれない。汚染が、非常にゆっくりとしたペースで地球規模で進展し、

地域的な視野を持って生活する我々は、それにあまり気づかないのかもしれない。地球規模の汚染が今後どのように進展するのか、またその影響等わからない部分がたくさんある。ただし、水道水中に、人間が造り出した多数の化学物質が含まれているというのは、正常な状態とは考え難い。洗浄に関しては、そろそろ化学洗浄から物理洗浄へ転換すべき時期にきているのではないかと考える。

### 参考文献

1. 原田, 日石レビュー, 37, 4, (1995), 16
2. 奈良林, 入江, 小畑, 新井, 中山, 混相流シンポジウム講演論文集, (1997), 199
3. 久保田, おもしろい水の話, 日刊工業新聞社, (1994)
4. 刑部, 何, 土師, 伊東, 天野, 混相流シンポジウム講演論文集, (1997), 203