有機溶剤洗浄と環境汚染対策

間 宮 富 士 雄*

* 日本シービー・ケミカル株式会社

Organic Solvent Cleaning and Prevention of Environmental Contamination

Fujio Mamiya*

* *The Japan CeeBee Chemical Co., Ltd.*

As you know well, the kinds of organic solvent cleaning are various available and petroleum solvent cleaning, non-petroleum solvent cleaning, finger print removing and vapour degreasing are very popular methods. But, recently environmental contamination is very severe for restriction due to destroy of ozone by fron, etc. Therefore, this is mentioned for details of kinds for organic solvent cleaning and prevention of environmental contaminations.

Key words: solvent, cleaning, environment, contamination, prevention

1. はじめに

最近、気象異常現象が起こりその要因としてフロン、酸性雨、温暖化などが話題となっている。そこで有機溶剤（主として塩素系溶剤とフロン）による環境汚染の問題を取り上げ、有機溶剤による洗浄とこれに関連する環境汚染対策、特にトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンが第2種特定化学物質に指定された関係上、これに関する環境汚染防止措置に関する指針を述べ、さらにフロン対策に伴うノンフロン型新溶剤の動向につき以下解説する。

2. 有機溶剤洗浄の種類¹⁾

有機溶剤洗浄の種類は、JIS Z 0303、さび止め包装方法通則によれば次のごとき種類を規定している。以下、これらについて詳述してみる。

2.1 石油系溶剤洗浄方法

JIS Z 0233、石油系溶剤洗浄方法では次の方法が規定されている。

2.1.1 多段階洗浄方法

機械加工中、付着した油脂類を除去する場合第一洗浄槽で下洗いし、第二、第三洗浄槽で仕上げ洗いをする洗浄をいう。

2.1.2 布ふき洗浄方法

浸せきあるいは吹付けができない場合は溶剤を含ませた布で洗浄をすることをいう。

2.1.3 ブラシ掛け洗浄方法

汚れが除去しにくい場合、溶剤に浸せきしながらブラシでこすり洗浄をすることをいう。

2.1.4 スプレー洗浄方法

油脂、金属細片などが付着している場合、溶剤の溶解力と噴射とで同時に洗浄をすることをいう。

2.1.5 超音波洗浄方法

より高度の洗浄を要求する場合に、超音波を与えて洗浄効果を向上させて洗浄をすることをいう。

2.1.6 二溶剤洗浄方法

溶剤に可溶性の有機質以外の汗、指紋などの無機質の

* 〒101 東京都千代田区岩本町 2-4-3 (2-4-3, Iwamotocho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101 Japan)

著者紹介

工学院工業専門学校、工業化学科卒。金属の洗浄（含精密洗浄）および腐食抑制剤、金属の化成処理、防錆処理に関する研究開発と関連公害対策に携わっている。金属部門（表面処理技術）技術士、経営工学部門（包装）技術士。日本技術士会、日本防錆技術協会、軽金属学会、表面技術協会アルミウニウム表面処理技術部会に所属。

汚れが共存する場合、第一段で石油系溶剤を用いて有機質の汚れを清浄にし、第二段で指紋除去剤を用いて清浄にすることをいう。

2.1.7 組合せによる清浄方法

これらの上記の清浄方法を組合せ応用する清浄をいう。以上の清浄方法に用いられる清浄剤である石油系溶剤としては、JIS Z 0233 では1種として引火点が 30°C 以上、2種として引火点が 50°C 以上（スプレー清浄用）のものを使用することが規定されている。米国連邦規格 FS-P-D-680 では、ドライクリーニング溶剤が規定されている。ドライクリーニング溶剤はストダード溶剤 (stoddard solvent) とはいわれ、酸、アルカリ白土吸着法で十分に精製され蒸留残渣も中性であり、揮発分はごく微量で銅に対して (100°C, 3 h.) の影響は微変色以下であって金属の清浄に適している。引火点はガソリンよりも高い。すなわち、第1種は最低 37.7°C、第2種は最低 58.9°C であるが、火災に対しては十分注意をしなければならない。

スプレー清浄の場合には、ドライクリーニング溶剤よりもさらに高い引火点の溶剤を使用することが安全である。米軍規格 MIL-S-10561 では、Cleaning Solvent, High Temperature, Pressure Spray (引火点 79.4°C) が規定されている。

2.2 石油系以外の溶剤清浄方法

清浄方法としては 2.1 と同じであり、使用される清浄剤が石油系以外の溶剤ということである。石油系溶剤以外に使用される溶剤としては次のものがある。

2.2.1 芳香族系溶剤

これらの代表的なものとしては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどがあるが、臭気、引火点、毒性などの点から単独で使用されることは少ない。自動車の塗装ラインにおける塗り換え作業において塗料用配管や塗装用ガンの洗浄にこれらの溶剤をベースとした混合溶剤が多量に使用されている。

2.2.2 塩素系溶剤

これらの代表的なものとしては、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、メチレンクロライドなどがあり、次の特長から広く利用されている。

- (1) 不燃性であるため火災の危険がない。
- (2) 油脂に対する溶解性が強く、脱脂性が大である。
- (3) 廃液を回収、蒸留して再使用できるので経済的である。
- (4) 適当な装置を用いれば連続作業が容易である。
- (5) 後処理としての乾燥を必要としない。

しかし、欠点としては次の事項が挙げられる。

- (1) 人体に対する毒性があること（但し装置が正しく

調整され正常に操作されれば危険はない）。

- (2) 加熱をするため、熱に対する感受性を有する有機物、すなわち、塗料、プラスチックなどを構成材料としてもつ組立品には使用できない。
- (3) 水が存在すると腐食性の酸を生じるので、定期的にチェックする必要がある。

2.2.3 フッ素系溶剤

これらの代表的なものはフロン 113 であり、その特長は次のとおりである。

- (1) フロン 113 は毒性が少なく安全性が高い。
- (2) フロン 113 は酸やアルカリに対してきわめて安定性が強くほとんど分解しない。
- (3) プラスチックやエラストマーに対する影響がない。
- (4) フロン 113 の SP (Solubility Parameter) 値は 7.2 であり、油汚れの SP 値は 8~10 であり、近似のため、油汚れはフロン 113 と混り合い洗浄が可能である。
- (5) 洗浄用以外にも乾燥用溶剤として利用出来る。

しかし、オゾン層破壊の問題により現在、世界のフロンメーカーが競って新フロンの開発研究に当たっている。

2.3 汗および指紋除去方法

石油系溶剤清浄または蒸気脱脂（後述）を行ったのちに、この方法が適用される。前記の清浄では、汗や指紋等の無機物残渣の除去が不可能であるからである。

JIS Z 0303 では、指紋除去形さび止め油、メタノールなどの指紋除去剤中に浸せきし、十分に振とうして汗および指紋を完全に除去する。なお、浸せきすることの出来ない大きなものは、指紋除去剤を含ませた布で清浄することを規定しているが、米軍規格 MIL-P-116D には、石油系溶剤を基剤としている指紋除去剤 (MIL-C-15074, Corrosion Preventive, Finger Print Remover) を適用したあとで、汗や指紋除去剤の残渣を洗い流すために、FS-P-D-680 または TT-T-291 などの石油系溶剤に浸せきし、すすぎを行うよう指示している。すなわち、MIL は JIS よりもきびしい処理を規定している。これは JIS K 2246, NP-O と MIL-C-15074 の性能上の差異、とくに防錆性能の差異によるかも知れないが、特別に清浄性を要求されるものについては MIL の考え方を考慮すべきである。

2.4 蒸気脱脂方法

JIS Z 0303 ではハロゲン化炭化水素の蒸気に金属製品をさらして清浄する。この方法は、汚れが油やグリースのようなもののときに適用する。ただし、金属製品が蒸気で汚損されるものや複雑な精密表面をもつものには不適当であると規定されている。

溶剤脱脂の中で最も工業的意味をもつものは蒸気脱脂

図1 小型溶剤蒸気清浄槽

である。この原理は不燃性の塩素系溶剤を加熱させ、気相中に冷たい品物を保つと、表面に凝縮した溶剤が油脂を溶解して除去し、その際油脂と共に附着している塵埃なども一緒に洗い落とされるわけである。品物は溶剤蒸気の潜熱をうけて加熱され、蒸気の温度まで温度が上昇すると凝縮が終わり、とり出した品物の表面には溶剤がのこらず乾燥した状態のものがえられるので他の清浄法と異なり乾燥の工程が省略できる利点がある。図1は小型溶剤蒸気脱脂槽の図である。

蒸気脱脂法の操作にあたり溶剤の汚れの程度を定期的な点検して汚れが30%（油脂溶解量）をこえたら蒸留して回収し、槽の中の溶剤を清浄にしなければならない。表1に示すように溶剤中の油脂量に比例して沸点が上昇するから、沸点の測定により汚れの程度を判定することができる。

また、清浄槽の気相中の遊離酸の濃度を点検する必要がある。遊離酸の存在の有無は槽の内または槽周辺の特有な刺激臭によりある程度判定出来るが、迅速で簡単な検査法としては、液化して貯蔵槽に還流する溶剤試料100 cc をとり蒸留水 100 cc を加えてよく攪拌し、ガラス電極 pH 計により pH を測定し、もし pH が5 以下なら修正する必要がある。

最近では蒸気脱脂清浄にメチレンクロライドが毒性が少ないこと、安定性にすぐれていること、長期間連続使用できること、再生効率がきわめて高いこと、作業環境が快適であること、溶解力が良いことなどから多用されている。

かつ、メチレンクロライドの沸点が40°C と低いために加熱経費が節約できる。これはトリクロロエチレンと

表1 油脂溶解量と沸点との関係

鉱物油含有量 (容量%)	混合物の沸点(°F)		備 考
	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	
0	188.6 (87°C)	250.2 (121.2°C)	脱 脂
5	189.3 (87.5)	251.2 (121.8)	
10	190.6 (88.1)	252.3 (122.4)	
15	191.7 (88.7)	253.5 (123.1)	
20	193.7 (89.5)	254.8 (123.8)	
25	195.0 (90.6)	256.0 (124.4)	再 生
30	196.2 (91.2)	196.2 (125.6)	
35	198.5 (92.5)	198.5 (126.9)	
40	201.2 (94.3)	263.0 (128.3)	蒸留限度
45	204.8 (96.0)	266.0 (130.0)	

比較すると1/3程度になりスタートアップの時間も大幅に短縮することができる。しかしながら、逆に清浄装置の仕様や条件を一部改良する必要がある。すなわち、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの蒸気脱脂の場合、一般に冷却コイル（フリーボード）の深さは清浄槽の幅の50～60%であったが、メチレンクロライドの場合にはフリーボードの深さを80～100%に補強する必要がある。

さらに、製品の厚みが2 mm 以下の品物を清浄する場合には、その品物の表面に大気中の水分が結露することがあるので、このような場合には清浄槽の出口に乾燥機の付設が必要である。

2.5 超音波清浄方法

JIS Z 0303 では、溶剤または溶液中に金属製品を浸せきし、超音波をかけて清浄する。この方法は細孔部などの汚れを除去するのに適していると規定している。

超音波清浄に用いられる溶剤は従来、石油系溶剤とくに白灯油が使用されていたが、最近ではこれに代わって塩素系やフッ素系溶剤が多用されている。これらが用いられる原因としては、次のような特性があるからである。

(1) 洗浄液が不燃性である。

引火点、発火点がなく、したがって防爆対策の必要がない。

(2) 表面張力が小さい。

表面張力が小さいことはキャビテーション強度を小さくする。キャビテーションエネルギーは表面張力の要因が大きいたことが判明している。また、表面張力が小さいことは、被洗浄物と接している空気と迅速に置換し、ぬれを早くするので洗浄が早く出来る。また、液切れがよく被洗浄物による溶剤の持ち出しロスが少ない。

(3) 比重が大きい。

水にくらべて、約1.3～1.5 倍も重く、その結果、ゴミや水分がよく浮くのでオーバーフローでの除去が容易である。

表 2 超音波洗浄用溶剤の特性値

溶 剤 名 称	分 子 式	比重(20℃)	粘度 cps (20℃)	表面張力 dyne/cm(20℃)	蒸 気 圧 mmHg(20℃)
エチル・エーテル	$(C_2H_5)_2O$	0.7135	0.245	17.0	440
アセトン	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	0.7911	0.326	23.7	185
醋酸メチル	$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	0.9272	0.381	24.6	160
メチル・エチル・ケトン	$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	0.8047	0.417	24.6	80
メチレンクロライド	CH_2Cl_2	1.326	0.425	28.2	349
醋酸エチル	$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	0.9020	0.450	23.9	70
トリクロロエチレン	$CH \cdot Cl_2 \cdot CCl_2$	1.464	0.580	29.0(30℃)	58
トルエン	$C_6H_5CH_3$	0.8658	0.580	30.0(26.7℃)	22
メタノール	$CH_3 \cdot OH$	0.7913	0.590	22.5	96
m-キシレン	$C_6H_4(OH_3)_2$	0.8641	0.617	28.6	41
p-キシレン	$C_6H_4(OH_3)_2$	0.8641	0.644	28.3	40
ベンゼン	C_6H_6	0.8794	0.654	29.0	-76
フロンソルブまたはフレオンTF	$CCl_2F \cdot CClF_2$	1.572	0.701	18.0	272
1.1.1 トリクロロエタン	$CH_3 \cdot CCl_3$	1.325(26℃)	0.790	25.6	100
o-キシレン	$C_6H_4(OH_3)_2$	0.8802	0.809	30.0	45
パークロロエチレン	$CCl_2 \cdot CCl_2$	1.623	0.880	32.3	14
エタノール	$C_2H_5 \cdot OH$	0.7893	1.200	22.3	44
メチルセルソルブ	$CH_2 \cdot O(CH_2)_2OH$	0.9663	1.720	35.0	9
セルソルブ	$C_2H_5O(CH_2)_2OH$	0.9311	2.050	32.0(25℃)	3.8
イソプロパノール	$i-C_3H_7 \cdot OH$	0.7865	2.400	21.7	33
エチレン・グリコール	$(CH_2)_4 \cdot O \cdot (CH_2)_2$	0.9020	3.460	27.3	0.76
モノブチルエーテル	OH				
ソルフィット	$CH_3O \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot OH$	0.9270	7.350	22.9	0.5

(4) 蒸発性が高い。

蒸気圧が高く蒸発速度も大きい。キャビテーションエネルギーもまた、蒸気圧に関係しその要因となっている。この結果、乾燥時間が短縮できるわけである。仕上がり乾燥が良いということは、大気中のチリ、ホコリが付着しない。

(5) 溶解能が高く脱脂力強い。

相対的な溶解能力の目安として、カウリーブタノール値 (KB 値) というのが用いられている。この値が大きい方が溶解能力が大きい。

(6) 凝固しやすい。

再生回収が簡単である。

表 2 は、溶剤として超音波洗浄用に利用される可能性のあるものの特性値である。

この資料からみると、エチルエーテルが粘度、表面張力および蒸気圧の面からみると、超音波洗浄用溶剤としては最適であるが、引火点が $-29^{\circ}C$ と低いのが欠点である。

次に粘度、表面張力および蒸気圧の面からみると、メチレンクロライドが適しており、第三位としてはフロンソルブまたはフレオン TF が適している。しかしながら、塩素系やフッ素系有機溶剤が多用されるにつれて、酸欠事故の報告も目立つようになってきた。

3. 有機溶剤の環境汚染防止対策

3.1 塩素系溶剤

従来、大気汚染に対する公害防止の規制があったが、これに加え最近排出抑制に対する規制が発表された。以下これについて詳述してみる。

さて、塩素系溶剤による地下水汚染問題は、1974 年米国ニューオリンズ市において水道水からトリハロメタン等が検出されたことに端を発している。さらに、米国、一部の EC 諸国 (英国、西独およびオランダ) 等において水道水からトリクロロエチレン等が検出されたために、WHO (世界保健機関) において、この種の化学物質に関するデータ収集および安全性の検討が行われ、飲料水にかかわる WHO の暫定ガイドラインを提示するに至った。

我国においても昭和 56 年に八王子市、川崎市、府中市などの水道水源用井戸水からトリクロロエチレン等が検出された。環境庁が、全国主要都市 15 か所 (東京都を除く) の地下水を調査した結果、複数の都市においてトリクロロエチレン等が検出された。その後も環境庁は毎年 12 月に地下水汚染実態調査結果を発表しているが、汚染は引き続き認められている。

この問題は、国会においても取りあげられ関係省庁においては、これに対応するためにトリクロロエチレン等の排出抑制にかかわる関係法令の改正などを行った。

表 3 合成樹脂の耐薬品性²⁾ (許諾をえて転載)

薬 品	合成樹脂	ビニル樹脂 (繊維強化)	不飽和ポリエ ステレン系 (繊維強化)	エポキシ樹脂 (ガラス 繊維強化)	フラン樹脂	ウレタン樹脂 (ウレタンエ ラストマー)	シリコン樹脂 (ガラス 繊維強化)	フ ッ 素 樹 脂					PFA	
								PTFE		FEP	PVdF	ETFE		
								無充填*	充填+					
塩素系有機溶剤		○	△	△	◎	△	△	◎	◎	◎	△	○	◎	◎
弱 酸		◎	○	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
強 酸		◎	△～×	△～×	○	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
弱 アルカリ		○	△	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
強 アルカリ		×	×	◎	◎	×	△	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

合成樹脂 薬 品		ポリ塩化ビニル		FRV	ポ リ エ チ レ ン			ポ リ プ ロ ピ レ ン			ポリカー ボネート	フェノール樹脂	
		硬 質	軟 質		低密度	中密度	高密度	PP	HIPP.	GRPP		充填なし	無機物充填
塩素系有機溶剤		×	×	×	△	△	○	△	△	△	△	○	○
弱 酸		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
強 酸		◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○
弱 アルカリ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○
強 アルカリ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×

(注) 1. 耐薬品性 ○：使用可能 △：条件により使用可能 ×：使用不可能
2. 樹脂の略号
PTFE：ポリテトラフルオロエチレン EFP：テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレンポリマー
PCTFE：ポリクロロトリフルオロエチレン PVdF：ポリフッ化ビニリデン
ETFE：エチレン・テトラフルオロエチレンポリマー PFA：テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテルポリマー
FRV：ガラス繊維強化塩化ビニル HIPP：耐衝撃ポリプロピレン
GRPP：ガラス繊維強化ポリプロピレン
* シート等
+ ガラス繊維 4～40%又はグラファイト15%

特に、昭和 61 年 5 月に「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」（化審法）が改正され、これに基づいてトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンは昭和 62 年 5 月には「指定化学物質」に指定された。

さらにその後、“広範な地域にわたって相当程度の環境汚染が認められる”という汚染状況調査結果と“慢性毒性等が認められる”との有害性の調査結果に基づき、平成元年 4 月 1 日に「第 2 種特定化学物質」に政令指定された。これに伴い、環境汚染を防止するための措置などに関する容器、包装などに表示すべき事項および技術上の指針が同年 7 月に厚生省、通産省から告示されたのである。

なお、1, 1, 1-トリクロロエタンについては今回の改正関係法令の規制の対象になっていないが、昭和 59 年の暫定排水濃度目標（管理目標）を遵守する必要がある。

そこで、環境汚染防止措置に関する技術上の指針を具体的に説明すると、次のとおりである²⁾。

(1) トリクロロエチレン等を取り扱う施設・場所については、次の事項に留意した構造とすること。

(a) 床面は、トリクロロエチレン等の地下浸透を適切に防止出来るコンクリート等の材質とすること。また、そのひび割れ等が心配される場合には、トリクロロエチレン等に耐性をもつ合成樹脂による床面の被覆容器等の下へのステンレス鋼の受け皿の設置等浸透防止措置をとること。表 3 は、合成樹脂の耐薬品性を示すものである。

(b) 必要な場合には、取り扱うトリクロロエチレン等の量及び作業に対応して、施設・場所の周囲に防液堤、側溝又はためますを設置する等トリクロロエチレン等の流出を防止する措置をとること。また、雨水のかかる施設・場所及び水を使用する施設・場所の周囲には、前記の措置に加えてトリクロロエチレン等と水を適切に分離する分離槽を設置すること。

(c) 施設（配管などを含む）は地上に設置すること。やむを得ず、地下とする場合には、地下ピット（床面及び壁面は浸透防止ができるコンクリートが適当である）内に置くこと。図 2 は好ましい貯蔵タンクの例である。

(2) 貯蔵施設・場所に関する事項については次のとおりである。

(a) ドラム缶等の容器で貯蔵する場合は次のことに留意し、直射日光による温度上昇および雨水による容器の腐食を防止すること。

(i) 貯蔵場所は屋内の冷暗所とすることが望ましいこと。

(ii) 貯蔵場所はやむを得ず屋外とする場合には屋

図 2 好ましい貯蔵タンクの例²⁾（許諾をえて転載）

図 3 蒸気洗浄槽のフリーボード比²⁾（許諾をえて転載）

根をつける。容器にカバーをかける等の措置を講じること。

(3) 作業施設・場所に関する事項については次のとおりである。

(a) 原則としてトリクロロエチレン等の蒸気の発生源を密閉できる構造とすること、または局部排気装置を設置すること。

局部排気装置は、発生源から発生したトリクロロエチレン等の蒸気を全部吸い込ませ、その汚染空気をダクトで屋外へ排出する。必要に応じて活性炭吸着装置等で汚染空気中のトリクロロエチレン等を除去し、排気を大気中に放出する。排気を大気中に放出する局部排気装置の設置方法、性能、稼動及び点検については有機溶剤中毒予防規則（第 14 条～第 23 条）に定められている。

(b) 洗浄装置の開口部や溶剤の露出面積はできる限り小さくすること。

(c) 洗浄装置のフリーボード比はできる限り大きくすること。

フリーボード比とは、蒸気洗浄槽の場合は、図 3 に示すように洗浄槽の短い方の開口寸法 (a) に対する蒸気/空気境界から洗浄槽の上端までの高さ (深さ) (b) の比 (b/a) をいう。また、浸せき洗浄槽の場合は、洗浄槽の短い方の開口寸法 (a) に対する溶剤の液面から洗浄槽の上端までの高さ (深さ) (b) の比 (b/a) をいう。

フリーボード比 (b/a) は、蒸気洗浄槽では 0.5 以上、常温浸せき洗浄槽では 0.7 以上が望ましく、フリーボード比は出来る限り大きくすることにより、洗浄槽からの溶剤の放出や蒸発による溶剤損失を少なくすることができる。

(4) 点検管理要領の策定等については、次のとおりである。

(a) 貯蔵施設・場所の点検管理は、次の点に留意して行うこと。

- (i) 漏出の有無
- (ii) コンクリート床面のひび割れ
- (iii) 防液堤の損傷
- (iv) 側溝、ためます、分離槽等の状態
- (v) 荷積みの整理状況
- (vi) その他

(b) 貯蔵施設の点検管理は次の点に留意して行うこと。

- (i) 底板の損傷、腐食、漏出の有無
- (ii) 側板の損傷、腐食、漏出の有無
- (iii) 液面計の損傷、漏出の有無
- (iv) 下部弁の損傷、腐食、漏出の有無
- (v) その他

なお、地下に設置されている場合には、構造的に漏出の有無を確認しにくいいため、本体、配管等からの漏出の有無に留意し、厳重な点検管理を行うこと。

(c) ドラム缶等の容器の点検管理は、次の点に留意して行うこと。

- (i) 容器の損傷、腐食、漏出の有無
- (ii) 栓のゆるみ
- (iii) 貯蔵数量
- (iv) その他

(d) 作業施設の点検管理については次のとおりである。

- (i) 施設の本体、配管等の継目、弁等からの漏出の有無を点検管理すること。
- (ii) 水分離器がある場合には、管の詰まりおよび水抜きの状態を点検管理すること。

(e) 作業場所の点検管理については次のとおりである。

- (i) 床面、受皿、地下ピットへのトリクロロエチレン等の漏出の有無を点検管理すること。
- (ii) ためます、分離槽等へのトリクロロエチレン等の漏出の有無を点検管理すること。
- (iii) 床面、地下ピットのひび割れを点検管理すること。

以上の点検項目、頻度、基準等を定め、点検表により作

業開始ごと(始業点検)、作業中(1~3回/日随時点検)、または定期的に点検を行う必要がある。

(5) トリクロロエチレン等の取扱作業については、次の事項に留意して作業すること。

(a) 作業要領を作成し、作業中にはこれを遵守させること。

(b) 移替作業については、次の事項に注意すること。

- (i) 適切に整備されたトリクロロエチレン等に適した手動ポンプ又は自動ポンプを使用し、他の溶剤と併用しないこと。
- (ii) ポンプを使用しない場合は、サイホンを利用する。
- (iii) 移替作業は、トリクロロエチレン等を飛散又は流出させないように行うこと。

(iv) 液面の高さに注意して、あふれることのないようにする。

(v) 使用装置に充填する場合は、作業および使用装置の作動を停止すること。

(vi) 移替作業後、直ちに注液口を密栓すること。

(vii) 万一誤って漏出させた場合に備え、移替作業にあたって受皿等を用意すること。

(c) 使用については、次の事項に注意すること。

(i) 使用装置については、始業点検を行うと共に作業中にも随時点検を行うこと。

(ii) 水分離器等のフィルター等の交換は、トリクロロエチレン等を十分に除去した後に行う。

(iii) 作業終了後は使用装置の点検を行い、使用装置をふたで密閉する等トリクロロエチレン等の蒸発を防止すること。

(vi) 洗浄作業中、冷却水の温度はできる限り低くすること(冷却水の入口温度は原則として 25℃程度をこえないこと)。ただし、湿度の高い時は、大気中の水分を多く凝縮させるため、下げ過ぎないこと。

(v) 被洗浄物の移動は洗浄装置の蒸気層を乱さない程度の速さで行う。

(iv) スプレー作業は、原則として洗浄装置の蒸気層内で行い、蒸気層内で行うことができない場合には、囲い式フード等の中で行うこととし、囲い式フード等からの排気は、活性炭吸着等によりトリクロロエチレン等を出来る限り回収し、再利用する。

(vii) 被洗浄物等にトリクロロエチレン等が残留しないようにする。とくに、次の工程で水を使用する場合には、水にトリクロロエチレン等が溶解又は混入するため注意すること。

(viii) ウェス等を用いるふきとり洗浄作業等の場合

にはトリクロロエチレン等を飛散又は流出させないように注意して作業を行う。万一、誤って流出させた場合に備えて、ふき取り洗浄作業に当たっては受皿等を使用すること。

(6) 回収再利用については、次の事項が規定されている。

- (a) 活性炭吸着装置は、活性炭の吸着効果を適正に保持するため、活性炭が飽和状態になる前に適切な間隔で再生を行う。
- (b) 吸着を停止した活性炭に水蒸気を送りこんでトリクロロエチレン等を脱着する際には、使用する水分離器の詰まりおよび水抜きに注意すること。
- (c) 使用済みのトリクロロエチレン等の突沸及び分解を防ぐために、蒸溜温度は適正な範囲に保持して蒸溜を行う。トリクロロエチレンの蒸溜温度範囲は 100～110℃、テトラクロロエチレンの蒸溜温度範囲は 130～140℃ である。

(7) 漏出処理については、次の内容をふまえた漏出処理要領を策定し、応急措置、処理方法をあらかじめ作業者に周知しておくこと。

- (a) 発見者は、漏出を責任者に通報すると共に、通報を受けた責任者は、装置を停止させる等必要な応急措置をすみやかに作業者に対し指示すること。
- (b) 漏出箇所からの漏水を止めるか、又はその施設内の内容物を他の容器へ移しかえること。

(c) 漏出物は、ポンプ等により回収を行い、またポンプ等により回収できなかったものについては、活性炭等により吸着、乾燥した砂等による吸収又はウエス、紙タオル等によるふきとりを行うこと。

(8) トリクロロエチレン等の排出処理については、次のごとく規定されている。

- (a) 排出ガスは、活性炭による溶剤回収装置で処理することにより、トリクロロエチレン等の濃度を都道府県および政令指定都市の公害防止条例で定める表 4 の排出規制基準以下に下げることができる。
- (b) 排水処理装置は、排水の量及び含まれるトリクロロエチレン等の濃度に応じて次のことに留意して適切な構造と処理能力を有するものを設置すること。
 - (i) 排水処理装置としては、空気を吹き込むばっ気式と活性炭による吸着式が一般的であるが、これらは排水の実態に合わせて選定する必要がある。
 - (ii) 排水処理は、処理の効率を上げる観点からできる限り発生源の近くで行う必要がある。
 - (iii) ばっ気式処理装置は、排水量、ばっ気空気量、ばっ気時間等を適切に管理し、ばっ気不足を生じさせない。なお、ばっ気式処理装置からの排気はトリクロロエチレン等を含むため必

表 4 公害防止条例によるトリクロロエチレンなどの排出ガスの規制基準²⁾ (許諾をえて転載)

平成元年 8 月現在

都道府県	トリクロロエチレン			テトラクロロエチレン
	排出口濃度	敷地境界線上濃度	地上到達点濃度	排出口濃度
東京都	100ppm			100ppm
神奈川県	50ppm			50ppm
愛知県	100ppm (540mg/㎡)			100ppm (680mg/㎡)
大阪府	C=398.S/Q* (30分間値)	2ppm (12mg/㎡) (30分間値)		
兵庫県		2ppm (30分間値)	0.7ppm (30分間値)	
奈良県	C=408.S/Q* (30分間値)	2ppm (12mg/㎡) (30分間値)		
和歌山県	140ppm		0.7ppm (30分間値)	
川崎市		2ppm (12mg/㎡) (30分間値)		

(注) *C：排出口基準濃度 (mg/Nm³)
S：23.1 (H₀ - 6)²
ただしH₀：排出口の実高さ (m)
Q：排出ガス量 (m³/min)

要に応じ処理をする。

- (iv) 活性炭処理装置は、活性炭の吸着効果を適正に保持するため、トリクロロエチレン等を吸着する活性炭が飽和状態になる前に、適正な間隔で交換又は再生を行う。なお、この方式では高濃度の排水に対しては処理能力が低いことに注意する必要がある。

さて、1, 1, 1-トリクロロエタン(メチルクロロフォルム)は、オゾン破壊係数が0.1で、フロン(CFC-11, 1.0)にくらべると非常に小さい物質であるが、1990年6月のモントリオール議定書の締約国会議(ロンドン会議)において規制強化のための議定書の改定案が採択され急に規制対象物質に追加された。この改定された議定書において、1, 1, 1-トリクロロエタンは次のようなスケジュールにより規制されるようになったのである。

1993年1月以降	1989年水準に凍結
1995年1月以降	30%以上削減
2000年1月以降	70%以上削減
2004年末までに	全廃

このような動きに応じて、この規制強化に対処するためには、次のような削減対策が必要である。

- (1) 密閉型洗浄装置、回収・再利用装置の導入による排出抑制
- (2) 適正な使用及び管理方法の徹底
- (3) 積極的な代替品の使用、代替技術の開発利用

3.2 フッ素系溶剤

フロンが成層圏においてオゾン破壊の因をなしているとの論議は、1974年カリフォルニア大学のローランド教授によってはじめて唱えられ、その後、1985年にオゾン層保護のためのウィーン条約を採択、1987年にはオゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書を採択、1988年には特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律(フロン等規制法)を制定、公布。1990年のモントリオール議定書第2回締約国会議(ロンドン会議)ではフロンなどのオゾン層破壊物質の2000年に全廃することが決定されたわけである。そしてこの対策としては次の3つの方法がとられている。

- (1) ノンフロン型の新溶剤の開発
- (2) 混合フロンによる削減型溶剤の導入
- (3) 消費量削減対策のための装置の開発

以下、これらのうち特にノンフロン型の新溶剤について述べてみる。

(1) EC-7⁸⁾

テルペンクリーナー EC-7 は、米国ペトロファーム社により開発された。同社は、テルペン系溶剤のロジン残渣除去能力に着目しこれに非イオン系界面活性剤を加えることにより後洗浄の水によるすすぎを可能にしたも

表5 EC-7の特性⁸⁾(許諾をえて転載)

外 観	淡黄色透明	
比 重 (25℃)	0.840	
凝固点	-40℃	
表面張力	33 dyne/cm	
蒸気圧	1.6 torr	
沸 点 (最低)	172℃	
蒸気密度(空気=1)	> 1	
引火点	COC	71℃
	TCC	47℃
水への溶解	懸 濁	
5% pH	4~6

図4 各溶剤のロジン溶解力 (25℃)⁸⁾(許諾をえて転載)

のである。EC-7は米国AT & T社において2年間にわたって試験された。その結果、洗浄力、部品に対する電気的特性において十分満足なものであると報告されている。米国ではBioact EC-7として商標登録されている。テルペンクリーナー EC-7のメリットをのべると次のとおりである。

- (a) 塩素を含まず、オゾン層を破壊しない

EC-7の主成分であるd-リモネンは、分子式 $C_{10}H_{16}$ で表され、炭素と水素とからなる。塩素、臭素を持たないためオゾン層破壊のメカニズムとは関係がない。

- (b) 毒性や腐食性がない

EC-7の成分は、いずれも既存物質であり、毒性については問題はない。また、表5のとおりEC-7のpHは中性域に入っているため金属に対する腐食については問題はない。

- (c) 生物分解性をもち、排水処理が簡単

EC-7が生物分解性をもつため、排水処理は活性汚泥処理などで済み特に複雑な処理を必要としない。

- (d) 洗浄力が大きい

表6 ペフォールTMの物性比較表⁴⁾(許諾をえて転載)

		注) *: 20℃ **: 15℃				
		ペフォール TM 5 P	ペフォール TM 5 P-W	ペフォール TM 5 P-X	S3 (フロン113)	1,1,1-トリクロ ロエタン
成分組成		C ₃ F ₅ H ₂ OH (5 FP)	5FP/水 共沸混合物	5FP/ 界面活性剤	CFC-113	CH ₃ CCl ₃
主な用途		水溶性フラックス の洗浄, 脱水乾燥	水溶性フラックス の洗浄, 脱水乾燥	ロジン系フラックス の洗浄, 脱水乾燥	一般洗浄	一般, 油脂の洗浄
の環境 影響 へ	オゾン破壊指数	ゼロ	ゼロ	ゼロ	0.8	0.11
	温暖化指数	ゼロ (推定)	ゼロ (推定)	ゼロ (推定)	1.3~1.4	0.02~ 3
分子 量		150	104	158	187	134
沸 点 ℃		80.7	77.3	81	47.6	74.1
液 比 重 (25℃)		1.510	1.466	1.405	1.561	1.349 *
粘 度 (25℃ cp)		2.82	2.73	4.85	0.66	0.9 **
表面張力 (25℃)		19	22	18	18	26 *
蒸発速度 (CCl ₄ =100)		43	34	47	271	89
K B 値		36	33	43	31	124
水の溶解度 (%)		11.8	6.6	10.2	0.011	0.05
引 火 点		なし	なし	なし	なし	なし
化 審 法 官 報 番 号		2-3364	2-3364	2-3364/認可品	2-95	2-55

表7 毒性比較表⁴⁾(許諾をえて転載)

洗 浄 剤 名	動物:ラット			動物:マウス			USA 許容 濃度 (ppm)
	吸入毒性値 LC50 (ppm)	同左値×H 単位 千	経口毒性 LD50 (mg/kg)	吸入毒性値 LC50 (ppm)	同左値×H 単位 千	経口毒性 LD50 (mg/kg)	
ペフォール TM 5P	4,140(4H)	16.6	1,960	ALC 7,000(2H)			
アルコール類							
三フッ化エタノール	550(6H)	3.3	240	710(2H)	1.4	365	2.5
四フッ化プロパノール	ALC 2,000(4H)	8.0	ALC 3,400				
エタノール	20,000(10H)	200.0	7,060	20,300(4H)	81.2	7,800	1,000
イソプロパノール	16,000(8H)	160.0	5,045				400
塩素系							
1,1,1-トリクロロエタン			10,300	LCLo 11,000(2H)	22.0	11,240	350
トリクレン	LCLo 8,000(4H)	32.0	7,190	LCLo 3,000(2H)	6.0		★50
パークレン	LCLo 4,000(4H)	16.0	8,850	LCLo 3,300(2H)	6.6	8,100	50
芳香族系							
ベンゼン	10,000(7H)	70.0	4,894			4,700	★★10
トルエン	LCLo 4,000(4H)	16.0	5,000	5,320(8H)	42.6		100
キシレン	5,000(4H)	20.0	4,300				100

ペフォールTM5P：ラット…日本バイオアッセイ研究センターでの測定値

マウス…当社の測定値

四フッ化プロパノール：Handbook of experimental pharmacology(1966)

他：Registry of toxic effects of chemical substances(1986)

LC50：50%致死吸入濃度 ALC：50%致死概算吸入濃度 LCLo：50%以下致死吸入濃度

LD50：50%致死経口投与量 ALC：50%致死概算経口量

★：動物発癌性 ★★：人体発癌性

α-リモネンの構造式はロジンの主成分であるアビエチン酸の構造式と類似している。そのため、相互溶解性が非常に高く、図4に示す通り EC-7 は CFC 113/エタノール混合物の約2倍のロジン溶解性をもつ。また、溶解スピードもそれに応じた速さをもつものである。

(e) 液ライフが長く、長期使用が可能

CFC 113 と比較すると、EC-7 は蒸発によるロスが殆んどなく、また液の老化があまり無いためロジンの溶解能とあいまって長期使用が可能である。

(2) ペフォール⁴⁾

ダイキン工業（株）にて開発されたノンフロン型の洗浄剤にて、その特徴は次のとおりである。

- (a) オゾン破壊能 (ODP) がゼロで、オゾン層を破壊しない。
- (b) 不燃性で、引火、爆発の危険がない。
- (c) 表面張力が小さい (19~22 dyne/cm)
- (d) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) の既存化学物質として登録済みである (No. 2-3364)。

ペフォールの物性比較表を表6に示す。また、ペフォールの毒性については検討中との事であるが、現在までに判明しているデータに関係化合物と比較したものは表7のとおりである。

皮膚および眼粘膜に対する刺激性テストの結果は次の

ごとく報告されている。

(a) 皮膚に対する刺激性

ペフォール 5P, フロン 113, トリクロロエタンは中等度刺激物であり、ペフォール P-W は弱い刺激5物である。

(b) 眼粘膜に対する刺激性

ペフォール 5P は中等度刺激物であり、トリクロロエタンは軽度刺激物である。

(3) パインアルファ ST-900 シリーズ⁵⁾

荒川化学工業株式会社が開発したフロン 113 の代替品である。この開発に当たっては、高洗浄力や高引火点またはプラスチックダメージが小さいといった洗浄剤の基本特性に加え、次の方針を重視したのである。

- (a) 酸、塩基、塩類などのイオン性物質やハロゲン化合物を含まないこと
- (b) 労働安全衛生法の関連規制に規制されている物質を含まないこと
- (c) 新規に合成されたものや特定用途にのみ用いられている化合物、または安定して入手出来ない天然物などを使用しないこと
- (d) 人体や環境に対して影響の少ない化合物を用いること

この方針にて開発されたパインアルファ ST-900 シリーズの一般物性を表8に掲げる。この表から判明するように引火点が高く、消防法の危険物には第3石油類 (S-T

表8 一般物性⁵⁾ (許諾をえて転載)

	常温洗浄型	加 温 洗 浄 型				比 較 例	
	炭化水素系	高級アルコール系				テルペン系	フロン系
	ST-920	ST-930	ST-940	ST-960			CFC-113/EtOH(4%)
外 観	無色透明	同左	同左	同左		淡黄色透明	無色透明
臭 気	石油臭	微臭	同左	同左		柑橘系	微臭
粘度 (cp, 50℃)	2 *	3	7	10		1 *	< 1 *
比 重 (20℃)	0.97	0.96	0.98	1.00		0.84	1.50
比 熱 Cal/g℃) 0.434	0.434	0.588	0.558	0.440		-	0.213
凝 固 点 (℃)	< -20	同左	3.2	11		< -20	同左
表 面 張 力 (20℃, dyn/cm)	31.7	27.8	27.3	29.0		33.0	18.0
水 溶 液	懸濁 中性	完溶 同左	同左	同左		懸濁 中性	— —
沸点 (初溜温度) (℃ / 760mm Hg)	200	230	238	> 350		171	47.6
揮 発 性 (%) (80℃ / 1 H) **	3	0.6	0.4	0		5.3	100
引 火 点 (℃)	73 第3石油類	118 第3石油類	132 第3石油類	222 第4石油類		47 第2石油類	なし 非該当
	既存化学物質	同左	同左	同左		既存化学物質	同左

* 20℃ で測定 ** IPA の場合 41.4%

920, 930, 940) または第4石油類 (ST-960) に分類される。とくに、加温洗浄タイプの ST-930, 940, 960 では使用温度 60°C と引火点との温度差が約 60°C 以上であり安全性は高いといえる。

(4) エタノール

通産省では昭和 63 年度から平成 2 年度までの 3 か年計画で、フロン 113 の代替洗浄剤としてのエタノールの可能性を検討するため、調査研究を社団法人アルコール協会に委託した。これまでの研究から、かなりの洗浄効果があることが判明したので、現在消防法の規制対象外である 60% エタノールを中心として保安、洗浄力高度化等の要素技術を組み合わせたシステム最適化の研究を実施している。中間の評価としては、エタノールの洗浄力はステンレス板等の油性汚れに対してはフロン 113 より優れた洗浄効果がある、プリント基板等のハンダフラックス汚れに対してはすぐれた洗浄効果がある、ガラス板等の粒子汚れに対しても相当の効果が期待出来るなどである。今後は汚れの種類、洗浄材料、保安対策、排水処理等を勘案したエタノールを用いた最適洗浄システム装置の開発がまたれるわけである。

以上、ノンフロン型の新溶剤の開発状況であるが勿論これ以外にも種々検討が加えられている。一方、混合フロンによる削減型溶剤も導入されているが、基本的にはオゾン破壊能 (ODP) がゼロでなければならないと考えられる。

3.3 芳香族系溶剤

一般的に芳香族系溶剤は、臭気が強く、引火点が低く、可燃性であり、有害性も高い。また、皮膚の荒れも強い。よって、芳香族系溶剤を使用する場合には火災の危険を考慮し、溶剤の選択、設備、排気などを慎重にする必要がある。また、溶剤洗浄設備の周囲近辺には消火設備を配置する必要がある。

4. ま と め

有機溶剤洗浄の種類とこれに用いられる溶剤について JIS Z 0303, 「さび止め包装方法通則」に基づいて説明し、これに関連する環境汚染対策とフロン対策に伴うノンフロン型新溶剤の動向について解説をした。

今後、塩素系溶剤の生産規制がますますきびしくなる傾向が思考される現在、この一文が読者に対し少しでも参考になれば筆者として望外の喜びとするところである。

(Received July 31, 1990)

文 献

- 1) 間宮富士雄: 金属の洗浄 地人書館, (1972).
- 2) クロロカーボン 衛生協会: トリクロロエチレン又はテトラクロロエチレンの適正使用マニュアル (1989).
- 3) 伊東幸夫: Surface Control & 洗浄設計, No. 46 (1990).
- 4) 古高靖久: 同上.
- 5) 千原真知夫: 同上.