

冷蔵庫断熱材発泡ウレタンからの加熱型フロン回収方法の開発

○早田輝信、今雅夫、轟木朋宏、小田毅（東芝）

冷蔵庫断熱材発泡ウレタンには含まれるフロンの回収法として、現在ドイツで商用化されている微粉碎法が知られている。ただ、微粉碎法は粉碎機が金属の異物に弱いことや粉碎時に微粉ウレタンが爆発する危険性があり、その防止のための費用が大きい。そこで、低コスト化のために加熱法を検討した。加熱法は発泡ウレタンを200℃程度に加熱しフロンを脱離させる方法で、ウレタン固体中に溶け込んでいるフロンまで脱離できるため、微粉碎法より回収率は良好である。今回はスクルーフィーダーを用いて加熱法の有効性を検証した。

1. はじめに

冷蔵庫断熱材フロン回収法として商用化されている微粉碎法は発泡ウレタンを泡粒径以下の数100ミクロン程度に微粉碎しフロンを脱離させる方法で、日本でも(財)家電製品協会が行った実規模実証試験でフロン回収率90%以上が確認されている*1。ただ、微粉碎法は粉碎機が金属の異物に弱いことや粉碎時に微粉ウレタンが爆発する危険性があり、その防止のための費用が大きい。そこで、低コスト化のために発泡ウレタンを200℃程度に加熱しフロンを脱離させる加熱法を検討した。加熱によるウレタンからフロンの放出挙動を図1*2に示した。フロンの放出は150℃から始まり230℃くらいで終了している。それ以上加熱すると、ウレタンの分解が起こり炭化水素ガスが発生するので、できるだけ低温が望ましい。今回はスクルーフィーダーを用いて加熱法の有効性を検証した。

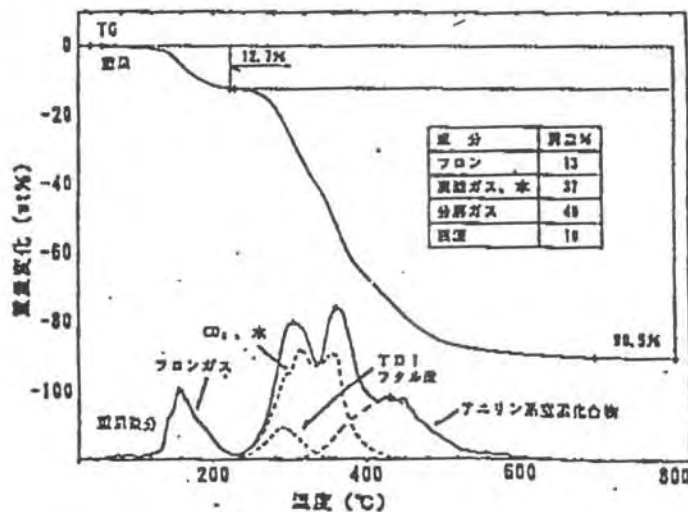


図1 冷蔵庫ウレタンからのフロンの放出挙動

2. 回収ウレタンの性状と加熱法の試験装置

試験に使用するウレタンは、実冷蔵庫を1軸セン断破砕機で30mmに破碎し、次に傾斜式風力選別機で回収した。発泡ウレタンは密度が約0.03と小さいため風力選別が有効である。風速4m/s以上でウレタンの回収率はほぼ100%になる。また、風速が早くなるとプラスチックや金属類の混入が増える。

加熱法の脱フロン試験には1軸スクルーフィーダー（以後SF）を用いた。風選で回収したウレタン類はそのまま直接SFに投入した。脱フロンの性能評価はSFから排出される固形状ウレタン中の残存フロン量を測定し行った。目標は残存フロン量1%とした。冷蔵庫製造時のウレタン中のフロンを10%とし、発生するフロンガスを全量回収とすると仮定すれば、残存フロン量1%でフロン回収率は90%になる。また、安全性評価のために、SFから排出されるガスと固形物の成分分析を行った。分析には主にGCを用いた。

3. 加熱法の最適化試験

微粉碎法で処理する純度の高いウレタンは通常5m/sで風選回収されているので、まず5m/s回収試料を用

いて加熱温度 180°Cで加熱脱フロン試験を行なった。脱フロン性能は固形排出物中の残存フロンが 0.05w%以下（フロン回収率 99.5%）と良好であったが、固形排出物の成型性が悪く、SFのベント口からウラの粉が吹き出すという問題があった。この原因はウラ自体の接着性不足によるものであり、加熱温度を 200°Cまで上げてもそれほど改善されなかった。

そこで、成型性を高めるために、熱可塑性プラスチックの添加を考え、冷蔵庫破碎時に同時に排出される他のプラスチック（主にPPとPS）を利用することを考えた。風力選別の風速を早めた結果、プラスチックがウラに混入することを確認した。そこで、これらの試料を用いて、180°Cの加熱脱フロン試験を行い、脱フロン性能と成型性について評価した。その結果を表1に示す。脱フロン性能はどの試料でも良好であり、成型性は風速 6m/s以上で良好であった。ただし、風速が早まることにより、ウラ中に混入する金属量も増加しSFへの悪影響が考えられるため、ウラ回収の風速は 6m/sとした。

次に、風速 6m/sの試料を用いて脱フロン性能の加熱温度依存性を試験した。結果を表1に併記した。固形排出物中の残存フロンはすべて目標の 1%以下を大きく下回っているため、脱フロン性能は良好と評価した。ただ、140°Cでは成型性が悪くなるため、加熱温度は 160°C以上とした。

表1 加熱脱フロンの運転条件把握

風選の風速(m/s)	風速依存性				加熱温度依存性			
	5	5.5	6	8	6	6	6	6
SFの加熱設定温度(°C)	180	180	180	180	140	160	200	220
固形排出物中の残留フロン(%)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.12	<0.05	<0.05
固形排出物の成型性	×	△	○	○	△	○	○	○

次に安全性について検討した。加熱法では、フロンを主成分とするガスおよび固形排出物が出る。180°C加熱時に検出された発生ガスは、フロン1%の他に4種類の炭化水素（トリエチル 51ppm、ジメチルエタン 45ppm、シロキサン 41ppm、メタン 39ppm）で、有害性の高いベンゼンやアセチレンは不検出（3ppm以下）であった。ダイキンは加熱温度 180°Cでも<0.1ng-TEQ/m³であった。また、固形排出物中の溶出試験で検出された重金属はCr5.8ppb、Cu140ppb、Zn13ppb、As0.14ppb、Pb0.44ppbであり、すべて溶出基準値以下であった。ダイキンは土壌指針値の 1ng/g以下であった。以上、発生ガス、固形排出物ともに有害物の発生はないと考える。

次に、固形排出物の固形燃料化の可能性を検討した。ウラ固形物は発泡ウラを約 20 倍に圧縮減容化されたがまだ 1 より小さく水に浮く。発熱量は 8680kcal/kg とプラスチックなみだが、灼熱残渣が 20%くらい出る。含有成分は塩素が 0.5%のほかは小さい（Fは 413ppm、Sは tr、NaOは 0.01%）。これらの結果をセメント燃料化の受入基準（重要な指標は発熱量 5000kcal/kg 以上と塩素濃度 1000ppm 以下）と比較すれば、塩素濃度が高い点が問題である。そこで、塩素の原因物質のPVC製部品である、電線外部コッド、扉パッキンのガスカート、足のキャップを事前に取り省いて破碎し、ウラ試料を調製した。その結果、ウラ固形物中の塩素濃度は 1500—2300ppm に低下した。この塩素はウラ中の添加剤によるもので、これ以上減らすことは困難であった。この条件でも受入可能になった。

4. まとめ

冷蔵庫断熱材フロン回収法として加熱型脱フロン法を提案しその有効性を 1 軸SFを用いて実証した。この方法は従来法である微粉碎法に比べて脱フロン性能も高く、また簡素化され安価である。さらに、加熱脱フロン装置から排出される固形物を固形燃料として受入られる可能性のあることを確認した。現在逆有償であるが、エコ回収型以外の可能性は得られた。

参考文献

- * 1：家製協委託研究「使用済み冷蔵庫断熱材フロン回収技術開発」最終報告書
- * 2：日本化学会、96年秋季年会予稿集

謝辞 この研究は（財）製造科学技術センター、平成 11 年度国内プロジェクト「小型廃棄物の高度処理技術開発」の支援を受けています。ここで篤く感謝いたします。