

帯電分離式フロン再生装置に関する研究

大野 誠^{*1}, 小野 泰蔵^{**}, 水野 彰^{***}

(2010年9月14日受付; 2011年5月6日受理)

Electrostatic Regeneration of Fluorocarbons for Recycle or Improvement of Efficiency

Makoto OHNO,^{*1} Taizo ONO^{**} and Akira MIZUNO^{***}

(Received September 14, 2010; Accepted May 6, 2011)

An apparatus has been developed for recycling fluorocarbons using electrostatic separation of contaminated oil mists. After evaporating the recovered CFCs, contaminating oil mists are charged by tribo-charging, and separated using parallel electrodes with a dc electric field. The tribo-charging of the oil mists by the metal needle valve is found to be about 50 times larger than that by a Teflon tube. The results indicate that the apparatus can regenerate contaminated fluorocarbons nearly to their initial quality with the applied voltage of 600 V. With this regeneration, destruction of contaminated CFCs can be avoided in many cases, and the efficiency of the air conditioning system can be improved, resulting in reduction of CO₂ emission.

1. はじめに

冷凍空調機等に冷媒として使用されるフロン (CFC, HCFC) は, 大気中に放出されるとオゾン層を破壊し, その結果, 地表に届く紫外線量が増加し皮膚ガンや白内障の発生率が上昇する可能性があり, 生態系にも重大な影響をもたらすおそれがある¹⁾. また, 代替フロン (HFC) は, オゾン層を破壊しないが, 二酸化炭素の数千倍の温暖化効果があるため, 地球規模での気温上昇が進行し, 海面の上昇, 自然災害の発生など地球環境にとってさまざまな影響が生じる. これらのことを背景としてフロンは, 家電リサイクル法やフロン回収破壊法で回収して無害化することが義務付けられている²⁾. しかし, フロンの業務用冷凍空調機での回収率は, 30%弱と低水準にとどまり, 未回収フロンの放出によりオゾン層破壊や地球

温暖化が懸念されている.

平成20年度には回収したフロンの74%が破壊され無害化されているが, フロンを破壊するためには, 1 kgあたり2 kW以上のエネルギーを必要とする³⁾. 冷媒回収推進・技術センター (RRC) では, LCA (Life Cycle Assessment) による比較検討が必要と考え, 認定再生事業所3社の協力を得て, 蒸留再生と破壊処理にかかるデータを収集, 検討した. その結果, 破壊処理に比べ蒸留再生の温暖化影響分はCO₂換算した平均で約1/12と試算しており, 蒸留再生使用が望ましいことを確認した⁴⁻⁶⁾.

フロンは非常に安定な物質であり, 長年使用しても他の物質に変化することは少ないが, 封入しているフロンへの水分や空気の混入, 或いはフロンに混合して使用している冷凍機油の劣化により本来の冷媒としての性能が発揮できなくなる. こうしたフロン性能低下の原因となる不純物を除去することでフロンの性能は回復する. 表1にフロンの品質規定を示す. 我々は, 上述したフロン再生のメリットを考慮し, 劣化フロン中の不純物を取り除いてフロンを再生する方法論について検討を行った. 再生の具体的な目標値として表1に示すフロン品質規定を想定した. また, 実用的な観点から, フロンの回収現場で簡単に再生が行える装置開発を念頭においた.

フロンは低沸点の物質であるため, ガス化により冷凍機油分を始めとする不純物の大部分を分離し, 回収することが可能であるが, このガス化操作だけでは僅かなオイルミストや水分などが残る. これら微量不純物成分を

キーワード: 帯電, フロン, 再生, ニードルバルブ

* アサダ株式会社 (462-8551 愛知県名古屋市北区上飯田西町 3-60)

ASADA Company, 3-60 Kamiida, Nishi-machi, Kita-ku, Nagoya, Aichi 462-8551, Japan

** 産業技術総合研究所 中部センター (463-8560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya, Aichi 463-8560, Japan

*** 豊橋技術科学大学 (441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Toyohashi University of Technology Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibirigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

¹ ohno@asada.co.jp

表1 フロン品質規定 (JIS K 1517)

Table 1 Standard for refrigerant (JIS K 1517).

Refrigerant	CFC12
Purity (%)	99.5 以上
Oil (HBR) content (%)	0.01 以下
Acid content (%)	0.0001 以下
Moisture content (ppm)	10 以下

*Mean \pm SD.

完全に除いてフロン品質規定を達成することは、それ程簡単なことではなく、フロン再生に必要な研究要素となる。我々は、フロンをガス化した時に、フロンガス気流中に運ばれる微量の水分やオイルミストを除く方法として、摩擦による帯電現象が利用可能と考え、種々の樹脂チューブにニードルバルブで流量を調整したフロン気流を通し、フロン中の不純物の摩擦帯電性と帯電不純物粒子の分離について検討を行ってきた⁷⁾。その実験過程で、驚いたことに樹脂チューブとの摩擦より、流量調節のために用いたニードルバルブを通過する際に極めて高い効率で不純物の帯電化が起こることを発見した。すでに、ニードルバルブの径、流速、帯電フィルター電位等がフロン再生に与える影響について報告したが⁸⁾、その結果を踏まえ、改めて樹脂チューブとニードルバルブとの接触によって生じるフロン中不純物の帯電量の比較をした。

本報告では、オイルミストと材質の異なる種々の樹脂チューブ、さらにニードルバルブとの摩擦で発生する帯電量を測定し、比較した。ここで得られた結果を元に、再生処理速度が速く、高品質にフロンを再生することを開発目標として、ニードルバルブを組み込んだフロン再生装置を製作し、再生実験を行い、最終形状である商品モデルを完成させ、その再生能力を測定した。

2. 実験方法

2.1 帯電量測定

フロン中の冷凍機油の帯電量を測定するための実験装置を図1に示す。まず、オイルミストを含んだフロンガスを発生させるために、フロン回収用のボンベに HCFC22 と冷凍機油 (SUNISO 3GS) を重量比 9:1 で混合したフロンを充填した。ボンベをヒータで加熱することによりオイルミストを含んだフロンを作成し (オイルミスト含量については 3.1 帯電量測定の項参照)、そのガス化したオイルミスト含有フロンを樹脂チューブやニードルバルブに通した際に摩擦で発生した電荷をファラデーケージで計測した。帯電量の測定は、エレクトロメ

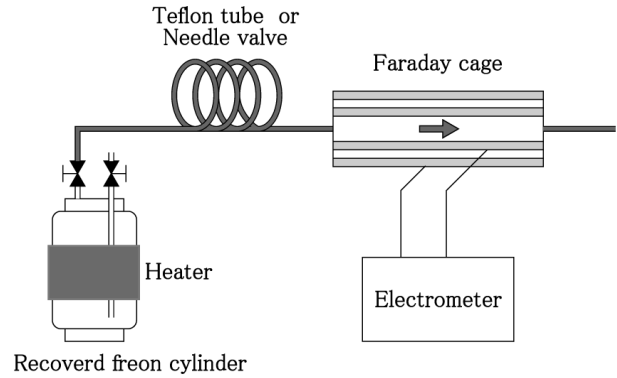


図1 実験装置

Fig. 1 Experimental setup.

ータ (Keithley 6514) を使用して行った。

2.1.1 樹脂チューブの材質が与える帯電量への影響

樹脂チューブの材質の違いにより、帯電量が大きく変わることが考えられるので、市販で入手できる種々の樹脂チューブについて検討した。樹脂チューブを流れるフロンガスの流量は、ファラデーゲージの後ろに接続した流量計を用いて測定し、11.6 L/min に調整した。

樹脂チューブは、テフロン、ナイロン、ポリエチレン製のものを用意し、すべて外径 ϕ 6 mm \times 内径 ϕ 4 mm \times 長さ 1 m とした。

2.1.2 流速による帯電量への影響

樹脂チューブ内を流れるフロンの流速は、フロン気流に伴うオイルミストの摩擦帯電化に影響を与える可能性がある。この流速の違いによる影響は、樹脂チューブの管径変えることによって行った。管径の違うフッ素樹脂チューブ、外径 ϕ 8 mm \times 内径 ϕ 6 mm、外径 ϕ 6 mm \times 内径 ϕ 4 mm、外径 ϕ 4 mm \times 内径 ϕ 2 mm (すべて長さは 1m) を用意し、前項と同じくフロンの流量を 11.6 L/min と一定に保って帯電量を測定した (流速比は、9 : 4 : 1)。

2.1.3 樹脂チューブとニードルバルブの帯電量の比較

前項で電荷量の多い樹脂チューブを選定し、ニードルバルブの帯電量と比較した。樹脂チューブとニードルバルブに流すフロンの流量をどちらも前項と同じく 11.6 L/min とした。ニードルバルブによる帯電量の測定は、図1のテフロンチューブの位置に図2のニードルバルブを入れ替え測定した。ニードルバルブは、SMC 製 AS2200-2 を使用し、ニードルの材質は黄銅で直径は ϕ 4 mm である。

2.2 フロン再生実験

帯電分離装置により実際にフロンが再生できるか確認するためにフロン再生実験を行った。実験には、2.1 で選定したテフロンチューブとニードルバルブを使用し、集塵装置

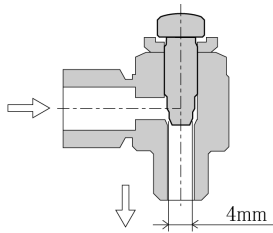


図 2 帯電用ニードルバルブ
Fig. 2 Needle valve for charging.

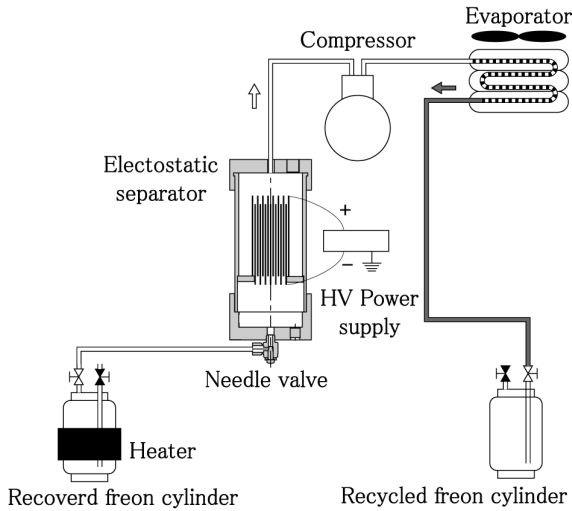


図 3 CFCs 循環システム
Fig. 3 CFCs recycling system.

に印加する電圧が再生フロンの純度に与える影響を比較した。また、今までの実験で最適化した帯電分離装置を組み込み、商品モデルを製作し、再生能力について実証実験を行った。さらに、HCFC22 以外にフロン HFC410A についても同様の検証を行った。

2.2.1 フロン再生実験

フロン再生実験装置を図 3 に示す。フロン中の不純物を帯電させるニードルバルブとその不純物を捕集する平行平板型の集塵装置、ガス化したフロンを圧縮するコンプレッサ、ガス化したフロンを冷やし液化する凝縮装置、再生前のフロンを充填した回収ボンベと再生後のフロンが充填される再生ボンベで構成されている。

フロン再生のフローを説明する。回収フロンボンベに充填されているフロンは、加熱によりボンベ内でガス化され、オイルミストを含んだフロンになる。そのガス化したフロンをテフロンチューブもしくはニードルバルブに通しその摩擦により、フロン中のオイルミストを帯電する。その後、帯電したオイルミストを、直流電界により平行平板型の集塵電極に捕集する。集塵装置で不純物が除去されたフロンは、コンプレッサ (トーマス製

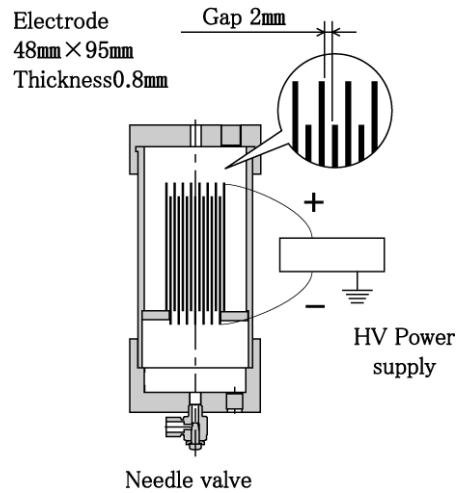


図 4 集塵装置
Fig. 4 Electrostatic separator.

1/2HP オイルレス方式) で圧縮されて、凝縮装置で冷却され液化される。液化されたフロンは、再生フロンボンベに充填される。

集塵装置の詳細図を図 4 に示す。直径 110 mm、長さ 200 mm 程の塩化ビニール製の管の中に、平行平板型集塵電極を設置した。幅 48 mm、長さ 95 mm、厚み 0.8 mm のステンレス製の集塵電極を 15 枚、2 mm 間隔で構成した。直流電源 (松定プレジジョン製) を集塵電極に交互で正・負となるように接続して、電極間に電界を形成した。

フロン再生実験では、フロン中の冷凍機油の除去に必要な電圧を測定した。回収ボンベに HCFC22 と冷凍機油 (SUNISO 3GS) を重量比 9:1 で混合したフロンを用意し、流量 11.6 L/min で集塵装置を通過させ、フロンを再生した。集塵装置内の流速は 7.25 m/min となる。フロン中の冷凍機油残分が 0.01% 以下になる電圧を測定した。

フロン中に含まれている冷凍機油の割合 (蒸発残分) の測定方法は以下である。再生ボンベから試料採取用ボンベ (スウェージロック社製 304L- HDF4- 150) に試料を 100 g 採取する。そのフロンをヒータに載せた蒸発皿に入れ、すべてのフロンを蒸発させた後に分析天秤 (島津製作所 AUX320) で蒸発皿上に残った冷凍機油の重量を測定する。蒸発残分は次式にて算出する。

$$\text{冷凍機油残分の割合 (蒸発残分)} = \frac{\text{残った冷凍機油の質量}}{\text{試料の質量}} \times 100$$

2.2.2 フロン再生実証実験

2.2.1 の結果に基づき、集塵装置を組み込んだフロン再生装置の商品モデルを製作し、HCFC22 について再生能力を測定し、新品の品質まで再生できるか実証実験を行

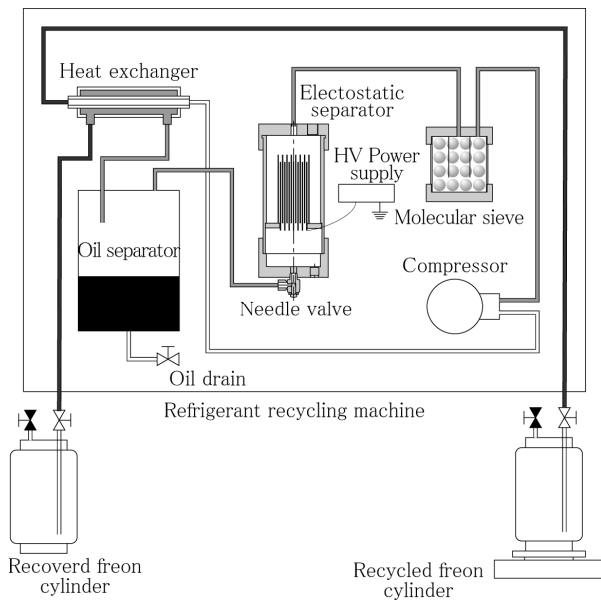


図5 CFCs 再生装置システム

Fig. 5 CFCs recycling-machine system.

った。HFC410A についても同様の実証実験を行った。再生装置システムを図5に示す。回収したボンベに入っている液化フロンは、熱交換器に入る。コンプレッサでフロンを圧縮し、そこで発生した熱を加えることにより、熱交換器においてフロンがガス化する。ガス化したフロンは、オイルセパレータ中で冷凍機油のほとんどが分離され、オイルミストと水分が含まれたフロンとなる。その後、集塵装置によりオイルミストを除去し、後段のモレキュラシーブ 500 g (ユニオン昭和 3A) を充填した容器を通すことにより、フロン中の水分を除去する。

フロン再生実証実験では、回収ボンベに HCFC22 の重量に対し 10% の冷凍機油 (SUNISO 3GS) と 100 ppm の水分を混入したフロン用意し、図5の再生装置でフロンを再生した。集塵装置には 600 V を印加した。こうして得た再生フロン中に含まれる冷凍機油と水分を測定した。冷凍機油分の測定方法は、2.2.1 と同様とし、水分は水分測定装置 (平沼産業製 A-2200) で測定した。また、同様に現在エアコン用の冷媒として多く出荷されている HFC410A についても検証を行った。回収ボンベに重量で 10% の冷凍機油 (SUNICE T-32) と 100 ppm の水分を混入した HFC410A を用意し、同様にフロンを再生を行った。

3. 結果と考察

3.1 帯電量測定

実験を始める前に、ガス化したフロン中に含まれるオイルミストの濃度を測定した。測定の方法は、ボンベ中のフ

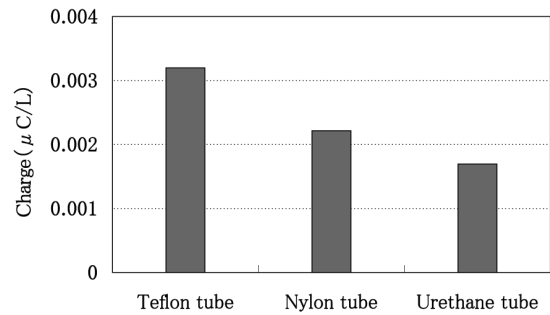


図6 樹脂チューブの材質と帯電量の関係

Fig. 6 Relationship between the charge and the tube material.

ロンをすべてガス化し、ボンベ中に残った冷凍機油の重量よりオイルミストの濃度を算出した。そのオイルミストの濃度は、混合したフロンの重量に対して 0.35% であった。

また、冷凍機油を入れずに、フロンだけを流した場合は、電荷は発生せずに、冷凍機油を混入した場合のみ電荷が発生した。従って、摩擦によりオイルミストが帯電しているものと考えられた。

3.1.1 樹脂チューブの材質が与える帯電量の影響

樹脂チューブの材質と帯電量の関係を図6に示す。フロンを 60 秒間樹脂チューブに流し、最初の 30 秒間は帯電量が安定しないので、安定した 30 秒後から 60 秒までの 30 秒間の帯電量を積算した。5 回の測定の平均値はフッ素樹脂で 0.0032 $\mu\text{C/L}$ 、ナイロンで 0.0022 $\mu\text{C/L}$ 、ウレタンで 0.0017 $\mu\text{C/L}$ となり、統計的に有意な差を示した。従って、帯電性能はフッ素樹脂が最も高く、ナイロン、ウレタンの順であることが判った。材質が与える帯電量の影響に関する帯電メカニズム等の理論的な考察は今後の検討課題とし、ここでは実験事実を記載するに留めた。不純物を帯電するための樹脂チューブの材質をこれ以後の検討ではフッ素樹脂とした。

3.1.2 流速による帯電量への影響

テフロンチューブの口径を変えて帯電量を測定し、流速が帯電性に与える影響を検討した。使用した樹脂チューブの径の違いによりフロンの流速は、内径 $\phi 2$ mm で 3,724 m/min、内径 $\phi 4$ mm で 931 m/min、内径 $\phi 6$ mm で 413 m/min となり、流速には約 9 倍の開きがある。得られた流速と帯電量の関係を図7に示す。前項と同じく、30 秒間の帯電量を積算した値で表した。その結果、流速は内径 $\phi 2$ mm と内径 $\phi 6$ mm とでは 9 倍違うが、帯電量の測定値 (5 回の平均値) は内径 $\phi 2$ mm で 0.0024 $\mu\text{C/L}$ 、内径 $\phi 4$ mm で 0.0029 $\mu\text{C/L}$ 、内径 $\phi 6$ mm で 0.0018 $\mu\text{C/L}$ となり、統計的に有意な差はなかった。粉体の場合についても同様のことが知られている⁹⁾が、今回のオイルミストの場合においても、流速による帯電量への影響がないことが判った。不純物を帯電する

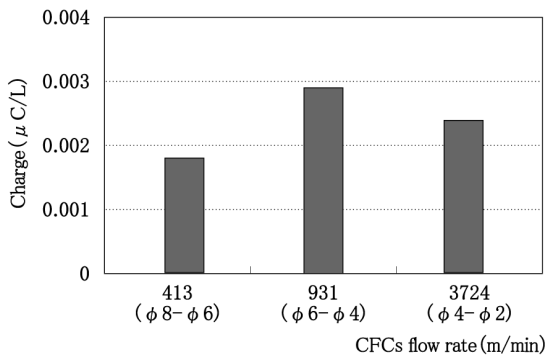


図7 フロンの流速と帯電量の関係
Fig. 7 Relationship between the charge and the CFCs flow rate.

ための樹脂チューブの口径は、入手が容易で扱い易いφ6×φ4 mmに決定した。

3.1.3 樹脂チューブとニードルバルブの帯電量の比較

前項で選んだテフロンチューブφ6×φ4 mm×1 mとニードルバルブの帯電量の比較を図8に示す。前項と同じく、30秒間の帯電量を積算した値で表した。混合したHCFC22の流量は、前項と同じく11.6 L/minとした。その結果、テフロンチューブの帯電量は、0.003 μC/L、ニードルバルブは0.16 μC/Lとなった。テフロンチューブの樹脂チューブによる帯電よりニードルバルブによる金属の帯電の方が、約50倍電荷が多いことが判った。チューブやニードルバルブが無い場合では0.001 μC/L以下であることを確認した。

ニードルバルブの帯電量が多いことについては、まだ、これから検討を要するが、樹脂チューブではオイルミストとチューブ内壁との摩擦で帯電化するのに対し、ニードルバルブでは、オイルミストがまずニードルに衝突することにより微細化し、表面積が増大することが関与していると考えている¹⁰⁾。

3.2 フロン再生実験

3.2.1 フロン再生実験

テフロンチューブもしくはニードルバルブを組み込んだフロン再生装置を製作し、フロンの再生に必要な電圧を測定し比較した。その結果を図9に示す。フロン中の冷凍機油残分が0.01%以下になる電圧を測定した結果、テフロンチューブでは、5 kV、ニードルバルブでは、0.6 kV必要であった。集塵装置に印加する電圧が0.6 kVでフロンを新品同様に再生できる簡便な帯電装置としてニードルバルブが優れていることが判った。

3.2.2 フロン再生実証実験

フロン再生装置によるフロン再生に関する結果を表2に示す。モレキュラシーブにより、水分が除去され、冷凍機油残分の割合(蒸発残分)が表1のフロン新品の規

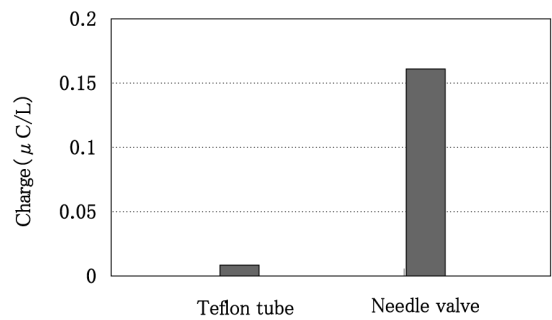


図8 テフロンチューブとニードルバルブの帯電量の比較
Fig. 8 Comparison of the tribo-charging characteristics of a needle valve and a teflon tube.

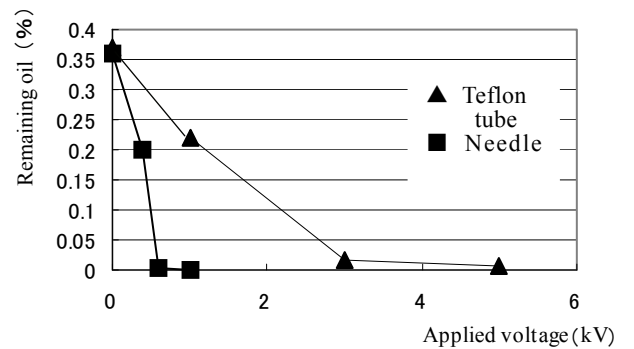


図9 冷凍機油残分と電圧の関係
Fig. 9 Relationship between the remaining oil and the applied voltage.

表2 フロン再生結果

Refrigerant	HCFC22	HFC410A
Purity (%)	99.5 以上	99.5 以上
Oil (HBR) content (%)	0.005	0.005
Acid content (%)	0.0001	0.0001
Moisture content (ppm)	10	7

*集塵装置には、600 Vを印加した。

格を満足することが判った。また、HFC410Aについても良好な結果が得られた。CFC12やHCFC22に使われている冷凍機油は鉱物油であるが、HFCに使われている冷凍機油は合成油である。合成油を使ったHFCについても同様に有効であることが判った。

4. まとめ

帯電分離式フロン再生装置の開発のため、樹脂チューブの材質やフロン流速を変え、フロン中の冷凍機油との摩擦で発生する帯電量を測定した。その結果、フッ素樹脂が最も帯電量が多く、フロン流速が帯電に与える影響

は少ないことが判った。また、テフロンチューブとニードルバルブで発生する帯電量を比較し、ニードルバルブの方が 50 倍もオイルミストの帯電量が多いことが判った。

フロン中の不純物である冷凍機油を帯電させ、帯電した不純物を電気集塵装置で除去し、装置電圧と不純物除去率の関係について研究を行った。その結果、ニードルバルブを使用することにより、オイルミストの帯電量を増加させることができ、結果として集塵装置の電圧を下げるのが可能となった。帯電分離方式によりフロンを簡便にしかも現場で再生することが可能な装置の設計が可能であることが判った。

最終的に商品モデルを製作し、フロン再生テストを行った。その結果、11.6 L/min の速さでフロンを簡便にしかも on-site で新品同様にまで再生することが可能な帯電分離式フロン再生装置の開発が達成された。これは、10 kg のフロンを約 1 時間で再生する速度に相当する。10 kg のフロンを充填したエアコンを修理する場合には、部品を交換している間にフロンの再生が完了することを意味する。

本実験で得られた成果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 樹脂チューブによる帯電よりニードルバルブによる帯電の方が、約 50 倍電荷が多いことが判った。
- (2) ニードルバルブを使い、フロン中のオイルミストを帯電させて、フロンが新品の品質（フロン品質規定（JIS K 1517））まで再生できた。
- (3) 商品モデルを製作し、11.6 L/min の速さでフロンを再生し、回収現場に持ち運ぶことが出来る小型、軽量のフロン回収装置を開発することができた。
- (4) エアコンの冷媒として使用されている HFC410A についても同様に再生できることが分かった。

帯電分離でフロンが再生できることが判り、フロンを効率よく再生し、リユースすることにより、フロン破壊時やフロン製造時に発生する CO₂ を少なくし、地球環境の保全に寄与することが期待できる。

本研究は経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発事業（管理法人：中部科学技術センター）の一環として研究したものである。ここに記して、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. J. Molina and F. S. Rowland: *Nature*, **249** (1974) 810
- 2) 環境省：平成 17 年度環境白書，ぎょうせい，p.54 (2005/06)
- 3) 大野 誠，小澤泰裕，水野 彰，小野泰蔵：環境技術，**36**(2007) 427
- 4) 嶋村光助，馬場範夫，伊坪徳宏：日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集，p. 17 (2008)
- 5) 関屋 章，岡本小百合，山崎栄司，本田崇之：第 31 回フッ素化学討論会要旨集，p.81 (2007)
- 6) 馬場範夫，河西詞朗，伊坪徳宏：日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集，p.138 (2009)
- 7) 大野 誠，水野 彰，アサダ(株)，豊橋技術科学大学：「フロンの再生方法」特許第 4486584 号 (2010)
- 8) A. Mihalciou, K. Takashima, A. Mizuno, M. Ohno and Y. Ozawa: *IEEE Trans. DEI*, **16** (2009) 635
- 9) C. Dragon, A. Samuila, S. Das, D. Iancu, M. Bilici and L. Dascalescu: *J. Electrostat.*, **67** (2009) 184
- 10) T.J. Harvey, R.J.K. Wood, G. Denuault and H.E.G. Powrie: *Tribology International*, **35** (2002) 605