

## ■ 展望・解説 ■

## フロン問題の現状と将来

Trends on CFCs Issues

松 木 健 次\*

Kenji Matsuki



## 1. はじめに

最近、さまざまな地球規模の環境問題が注目を集めている。その中でも、特にフロン問題、酸性雨問題、地球温暖化問題が大きく取り上げられている。これらはいずれも国境を越え全地球的な規模で、しかも長い年月をかけてゆっくりと大気環境に影響を与えるという深刻な問題である。

酸性雨問題は、ヨーロッパを中心にかなり以前から大きく取り上げられている。硫黄分の多い石炭の燃焼などにより大気中の硫酸化合物の量が増加し、これが酸性の雨となり自然を破壊するものである。

地球温暖化問題は、化石燃料消費による炭酸ガス増加を主な原因として、気候の変化など地球環境にはかり知れない影響を及ぼすといわれている。しかし、科学的には、まだまだ不明な点が多く、適当な対応策も見当たらないのが現状である。

フロン問題は、後に控えている地球温暖化という、はるかに大きなスケールの環境問題に隠れ、全地球的な過去の成功例とみるむきがある。しかし、規制はまだ始まったばかりであり、まだまだ解決すべき問題も多い。そこで、フロン問題について、フロンの誕生から成長、環境に与える影響、規制動向、将来の対応と全般的に解説することとする。

## 2. フロン

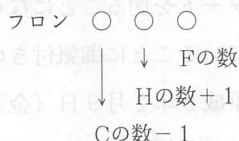
## 2.1 フロンとは

フロンは今世紀前半に、米国ゼネラルモーターズ社で発明された化学物質である。当時の冷媒は、毒性や可燃性を示すものが多く、安全なガスが求められていた。発明されたガスは冷媒として優れた性質をもっていることがわかり、ただちにカイネチックケミカル社（現デュボン社）により工業化されることになった。

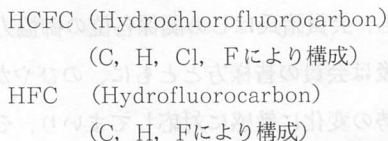
\* シャープ(株)エネルギー変換研究所所長  
〒639-21 奈良県北葛城郡新庄町豊282-1

その後、種類や用途が次々に開発され、生産量も増加の一途をたどり、フロンは、今世紀産業隆盛の陰の功労者とさえいわれるようになった。

フロンはC(炭素)、Cl(塩素)、H(水素)、F(フッ素)により構成されており、これらの原子の数により万国共通の番号が付与されている。



フロンという呼称は、Fluorocarbonを短縮したもので、日本でしか通用しない言葉である。この中には、CFC (Chlorofluorocarbon) (C, Cl, Fにより構成) はもとより、後で詳細は述べるが、オゾンを破壊する度合いが小さい、あるいは破壊しないとして代替使用が考えられている



なども含んでおり、正しい認識が必要である。しかし、総称としては便利な言葉であり、本稿でも誤解を招かない範囲で使用することとする。

## 2.2 フロンの用途

フロン（とりわけCFC）の一般的な特長を列記する。

- ・ 化学的、熱的に安定である。
- ・ 気液変化が容易である。
- ・ 表面張力が低く、浸透性がある。
- ・ 適度な親油性がある。
- ・ 速乾性がある。
- ・ 毒性や腐食性がない。
- ・ 電気絶縁性が高い。

フロンはこれらの特長を生かし、さまざまな用途に使

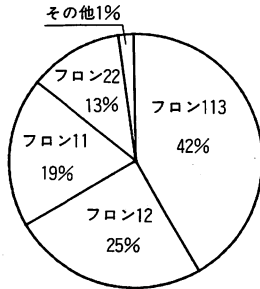


図-1 フロンの種類別使用比率 (日本)

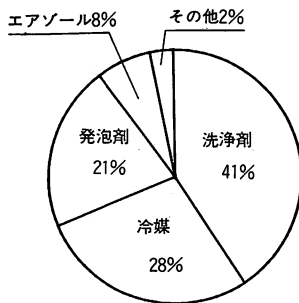


図-2 フロンの用途別使用比率 (日本)

用されている。1986年のフロン使用量は全世界で約110万トン、日本では約16万トンである。図-1に日本の種類別使用比率を示す。CFC-113、-12、-11、HCFC-22でほとんどを占めている。このうち、HCFC-22などを除いた13万トンあまりが規制対象となっている。図-2に用途別の使用比率を示す。主に洗浄剤、冷媒、発泡剤、エアゾールとして使用されている。これらの用途を個別にみても。

(1) 洗浄用途は98%までCFC-113が占めている。浸透性、親油性、速乾性など、洗浄剤としての優れた性質がわかり、広く使用されるようになったのはここ10年余りであり、エレクトロニクス、精密機械工業の伸長とともに、その需要の伸びには著しいものがある。洗浄対象は、電子部品、光学部品、精密機械部品と、数え上げたらきりがなほど多くの産業に関わっている。洗浄の目的は、全世界的にみるとプリント基板のフラックス除去が、かなりのウェイトを占めている。

(2) 冷媒用途では、CFC-12、-11およびHCFC-22でほとんどを占めている。加圧すると液化し、減圧すると気化するという気液相変化の容易さが、ランキンサイクル用の作動媒体として最適であり、カーエアコン、ルームエアコン、冷蔵庫などに広く使用されている。

(3) 発泡用途は、CFC-11、-12、-114が主である。

ウレタンフォームなどを作るとき、フロンを吹込み激しく泡立たせることにより細かいフォームを作り、断熱性に優れた良質の製品が得られる。冷蔵庫などの断熱材、自動車などのシート、包装用のパッキング、食品容器など身近に多くの製品がある。

(4) エアゾール用途には、CFC-11、-12を混合したものがよく使われる。一般にフロン問題ですぐに連想される用途であるが、その需要はほとんど横ばい状態である。

### 3. フロンによる環境問題

#### 3.1 オゾン層破壊について

フロンガスが成層圏オゾン層を破壊するという学術論文が、1974年カリフォルニア大学のRowlandとMolinaにより発表されて以来、フロン問題に対する研究は国際的に進められるようになった。研究の進展とともにフロンによるオゾン層破壊機構は認められるところとなった。

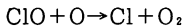
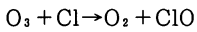
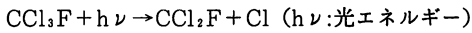
地球を取巻く大気の中で、地表に最も近い対流圏が約20kmにわたり存在する。ここには大気全量の約80%が分布している。これより離れたところに成層圏がある。ここでは対流が生じることはなく、大気の動きは不活発である。この成層圏の中に、オゾン濃度が比較的高い部分が約15kmにわたり存在し、オゾン層と呼ばれている。

オゾンは、ごく薄い青色の気体である。オゾンは、強い酸化作用を示し、身近かなところでは殺菌剤、消毒剤、漂白剤として利用されている。もう一つの大きな性質が、紫外線を効率よく吸収することである。それゆえ成層圏オゾン層は、太陽放射光からの有害な紫外線を吸収し、地球の生物を守ってくれるということになる。一方、地表で放出されたフロンガスは非常に安定であり、特にCFCは表1のように長いライフタイムをもっている。対流圏では、対流のため比較的速

表1 フロン等の大気寿命<sup>7)</sup>

化学物質	大気寿命(年)
CFC - 11	76.5
CFC - 12	138.8
CFC - 113	91.7
CFC - 114	185.0
CFC - 115	380.0
HCFC - 22	22.0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.3
CCl <sub>4</sub>	67.1
Halon 1211	12.9
Halon 1301	100.9

く混合するが、成層圏に入ると非常に遅い速度になり、フロンガスがオゾン層に到達するには数年～10年が必要とされている。しかし、フロンガス（特にCFC）にとっては短い時間であり、成層圏に到達することになる。ここで、フロンガスは強い太陽放射光を受けて分解し塩素原子を放出する。塩素原子は、オゾンから酸素原子を奪い、一酸化塩素を生成する。一酸化塩素は不安定であり、容易に別の酸素原子と反応し、酸素分子を生成して塩素原子に戻る。この塩素原子がまた同じようにオゾン破壊する。この反応をCFC-11を例に示すと、



のようになる。この反応は、塩素が触媒的に働き、塩素原子1個で数万個のオゾン連鎖的に破壊するといわれている。表2にオゾン破壊係数(ODP)を示す。ODPは、CFC-11を1として、大気寿命や塩素原子の数などから計算される。

表2 フロン等のODPとGWP<sup>9)</sup>

化学物質	ODP	GWP
CFC - 11	1.0	0.35
CFC - 12	1.0	1.0
CFC - 113	0.8	0.49
CFC - 114	1.0	1.50
CFC - 115	0.6	2.8
HCFC- 22	0.05	0.098
HCFC-123	0.02	0.0064
HCFC-124	0.02	0.10
HCFC-141b	0.10	0.029
HCFC-142b	0.06	0.11
HCFC-225ca	(0.01~0.04)	-
HCFC-225cb	(0.01~0.04)	-
HFC - 125	0	0.10
HFC - 134a	0	0.039
HFC - 152a	0	0.0091
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	0.11	0.0074
CCl <sub>4</sub>	1.11	0.12
Halon - 1211	3.0	-
Halon - 1301	10.0	0.8
Halon - 2402	6.0	-

注) ODP: オゾン破壊係数

Ozone Depletion Potential

GWP: 地球温暖化係数

Global Warming Potential

### 3.2 オゾン層減少の影響予測

太陽光線中の紫外線のうち、その波長が短くなるにつれ生物への害が大きくなる。長波長紫外線(UV-A)は生物に悪影響があるとはいえ、かつオゾン層変化

には影響されない。短波長紫外線(UV-C)は大気中で吸収され、地上には降りてこない。成層圏オゾン層に影響されるのが、波長が290~320nmの中波長紫外線(UV-B)であり、オゾン層が1%減少すればUV-Bは1.5~2%増加すると考えられている。

US EPA(米国環境保護庁)では、紫外線増加の影響として、皮膚がん、生態系異常、農作物、海洋生物、プラスチック劣化などの分野でリスク評価を行った。現在のところ、この被害が顕著に表れているとはいえないが、放置すれば憂慮すべき事態を招きかねないと警告している。この中で、皮膚がんの増加が最も深刻な問題として受け止められている。

### 3.3 地球温暖化に対する影響

フロンは、次なる大きな環境問題である地球温暖化にも少なからず関与している。地球大気中に、温室効果ガスが増加し、気温の異常上昇や海面の上昇などをきたし、地球環境ひいては生態系に大きな影響を及ぼすという問題である。

大気中のフロンガスの量は、炭酸ガスに比べればごくわずかな量であるが、フロンガスが温暖化をもたらす効果は、1分子当たりでは炭酸ガスの1万倍といわれている。フロン等の地球温暖化係数(GWP)を、ODPとともに表2に示す。GWPはCFC-12を1として、赤外線吸収能力や大気寿命などから計算される。フロン規制により、フロンが地球温暖化に及ぼす影響は減少すると考えられるが、将来的な代替フロンの開発などにおいても十分配慮する必要がある。

## 4. 規制の現状と動向

### 4.1 フロン規制の現状

Rowlandらの論文発表以来、フロン問題はUNEP(国連環境計画)などを中心に国際的に検討され、1985年には、「オゾン層保護のためのウィーン条約」が採択された。ここでは、適切な措置の実施、研究や観測の実施、国際協力などが謳われている。さらに、1987年には具体的な規制方法などを定めた「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(プロトコル)」が採択された。表3にその概要を示す。

わが国国内でも「特定物質の規制等によるオゾン層保護のための法律」(通称フロン規制法)が1988年5月に公布され、国際的な合意のもと1989年7月1日から特定フロンの規制が始まった。

米国では、税金を課すことにより需要の減少を期待した新たな規制方向を打ち出した。特定フロンやこれ

表3 モントリオールプロトコル概要<sup>6)</sup>

①対象物質			③規制数量の計算
グループ	物質	ODP	
I	CFCl <sub>3</sub> (CFC-11)	1.0	各規制対象物質をオゾン破壊係数で補正した全合計量に対して規制を行う。
	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (CFC-12)	1.0	
	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (CFC-113)	0.8	
	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (CFC-114)	1.0	
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl (CFC-115)	0.6	
II	CF <sub>2</sub> BrCl (Halon-1211)	3.0	④非加盟国への制裁措置
	CF <sub>3</sub> Br (Halon-1301)	10.0	
	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (Halon-2402)	6.0	

②規制スケジュール (1986年の量を基準として)				非加盟国からの対象物質の輸入禁止および対象物質を含んだ製品または対象物質を使用して生産した製品の輸入禁止や制限。
グループ	日 時	年間消費量	年間生産量	
I	1989年7月1日以後	100%以下	100%以下	
	1993年7月1日以後	80%以下	80%以下	
	1998年7月1日以後	50%以下	50%以下	
II	1992年1月1日以後	100%以下	100%以下	

を含んだ製品および特定フロンを使用して製造した製品に対し、使用量やODPに応じた課税を行うものである。昨年末にこの法案が承認され、1990年1月1日から施行されている。

4.2 将来の規制動向

プロトコルの検討時点においてオゾン層の変化は図-3のようになると予測されていた。CFCの使用が前年比2.5%増加し続けられれば、2060年にはオゾン層が20%減少すると予測された。また、世界中の国がプロトコルを実施すれば、オゾン層は回復し、プラスマージンさえ得られると考えられていた。

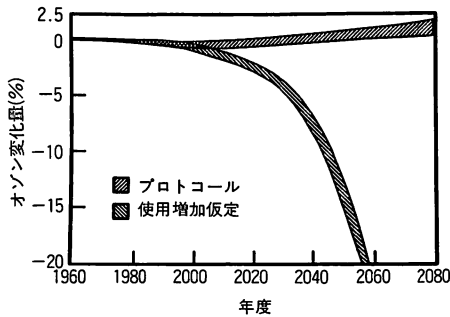


図-3 オゾン層の変化予測<sup>6)</sup>

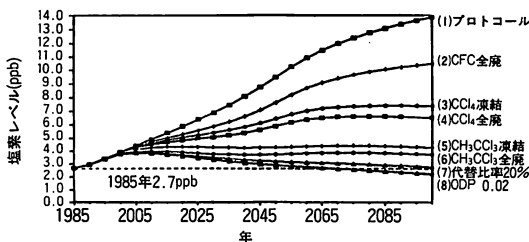


図-4 塩素レベル変化<sup>10)</sup>

しかし、その後の研究で、現行の規制内容ではオゾン層の保護を図っていくには不十分であるという見解が有力となり、UNEPを中心に再検討されてきた。

EPAでは、これを受けて、将来のオゾン層に関するリスク評価を行った。評価は成層圏オゾン層に影響を与える塩素レベルが、将来的にどうなるかを予測したものであり、図-4に示す。全世界がプロトコルに加盟し、CFCマーケットの50%が平均ODP0.05のHCFCで代替したという仮定に基づいている。

- (1) プロトコルを実施しても成層圏塩素レベルは増え続け、2100年には1985年の5倍となる。
- (2) 2000年にCFCを全廃すれば、2100年には4倍弱となり、増加傾向はかなり軽減できる。
- (3)(4)(5)(6)四塩化炭素、メチルクロロホルム(1,1,1-トリクロロエタン)を全廃すれば、2100年には1.5倍になり、わずかに減少傾向を示す。
- (7) HGFCによる代替比率を20%にすれば、2100年には、1985年レベルに復帰させることができる。
- (8) さらに、HGFCの平均ODPを0.02にすれば、2070年には、1985年レベルに戻ることができる。

これら将来のオゾン層に関する深刻な報告により、規制強化問題は国際的な政治の場に頻りに取上げられるようになり、規制強化の方向が明確になってきた。

具体的には、

- ・ 特定フロンを2000年までに全廃する。
  - ・ その他のCFCも規制対象に加える。
  - ・ 四塩化炭素、メチルクロロホルムを規制対象とする。
- であり、6月にロンドンで開催予定の第2回締約国会議で検討され、採択される見込みである。

5. 対応技術

5.1 代替フロンの開発

代替フロンの探索を明解に示した論文がMcLindenらにより発表された。図-5に示すように、フロンを構成する元素H、Cl、Fを頂点とする三角形で、その構成比による特徴を説明している。完全にハロゲン化された(Hを含まない)フロンは、安定で大気寿命が長

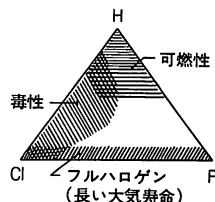


図-5 フロンの特徴<sup>8)</sup>

く、オゾン破壊能が大きい。Hを含む量が増えれば可燃性を有する。Hを含むクロロカーボンには毒性を有する。以上より、代替として使用が可能なのは図の白地の部分に限られることになる。

実際、代替候補として多くのフロンが取り上げられたが、研究が進展するにつれ絞り込まれ、現在では、

CFC-11 → HCFC-123, HCFC-141b

CFC-12 → HFC-134a

CFC-114 → HCFC-124

CFC-115 → HFC-125

が最も有望な代替品として、世界のフロンメーカーが共同でPAFTという組織を結成し毒性試験を実施している。HCFC-123, HFC-134a, HCFC-141bの評価は1992年末に完了する見込みである。CFC-113を除いたCFCについては、まだ検討すべき課題は多いものの、フロンによる代替の可能性が大きくなってきたといえる。

しかし日本では、洗浄剤としてのCFC-113の全規制フロンに占める割合が47%と高く、大きな課題を抱えている。旭硝子が、炭素3個のフロンであるHCFC-225ca, -225cbがCFC-113の代替候補であると発表したことは、注目すべきことである。初期の毒性試験はクリアし、長期の毒性試験が予定されているが、実用化には、かなりの期間が必要とされている。

さらに、通産省は、大気中で完全に分解し、オゾン層破壊や地球温暖化に寄与しない、第3世代のフロンの開発に着手すると発表した。代替フロン開発の新たな展開が期待されるところである。

## 5.2 代替技術の開発

新規に開発されたフロンが、すべて現設備にdrop-in (そのまま使える) できるとは限らず踏破すべき技術課題も多く残されている。ここでは、代替フロンを使いこなす技術、非フロン系代替物質による代替技術や新技術などを、冷凍空調、発泡、洗浄の3分野について考えてみることにする。

### (1) 冷凍空調 (冷媒) 分野

この分野においては、ルームエアコンなどHCFC-22を使用している機器を除き、CFC-11を使用しているターボ冷凍機、CFC-12を使用しているカーエアコン、冷蔵庫庫、ショーケースなどが対象となる。

CFC-11を使用しているターボ冷凍機は、機器寿命が長いので代替冷媒が必要となる。HCFC-123を代替候補とし、検討が行われているが、高電圧モータを使用している場合が多いため、電気絶縁性能が最大の課

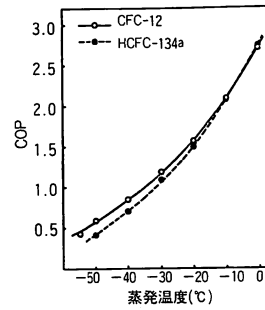


図-6 性能比較試験<sup>5)</sup>

題である。

CFC-12の代替としては、温度-圧力特性がほぼ同じであるHFC-134aが有力視されているが、オイルとの相溶性、ゴムやプラスチックに対する溶解性、水との親和性、透過性など解決すべき問題点も多い。図-6は当社で行った性能比較試験の結果である。試験用圧縮機を組み込んだ冷凍サイクルを、同一条件で運転し効率 (COP) を比較したものである。蒸発温度が低くなるにつれ若干の性能低下がみられる。性能においても、当初はCFC-12に比べ良好であると報告されていたが、若干性能が落ちるという見解が一般的になってきた。しかし、HFC-134aの使用技術は、緒についたところであり、ポリアルキレングリコール油などの新しい潤滑油、透過性を抑える新材料、高性能乾燥剤などの研究が急ピッチで進められており、完全に代替することは可能であると考えられる。

フロン問題が大きくなるにつれ、フロンを使用しない冷凍空調システムの研究が盛んに行われるようになってきた。吸収式冷凍サイクル、スターリング冷凍機、デシカント空調機などの研究が脚光を浴びてきた。

### (2) 発泡分野

ウレタンフォームなどの製造では、発泡を伴った各種の重合反応が生じるため、原料の配合処方や製造プロセスなどの最適化が必要である。発泡剤を変更すれば、これらすべてを見直す必要がある。製品では、断熱性能、強度、寸法安定性などがポイントとなる。代替フロンの中で最も有力候補であるHCFC-123, HCFC-141bは、CFC-11に比べ熱伝導率が高く (断熱性が悪く)、特に断熱性能が求められる冷蔵庫などの硬質ウレタンフォームにおいては問題が大きい。またHCFC-141bは、可燃性ガスであり、さらに詳しい検討が必要である。

代替技術では、水発泡が検討されている。水とイソ

シアネートの反応による炭酸ガスを利用したものである。従来、発泡時の反応による熱は、フロンの蒸発潜熱を利用して低下させていたが、これが不可能になればスコーチが生じることになり、さらに発火に至ることもあるため、十分な検討が必要となる。

新技術としては、真空断熱方式が研究されており技術の確立が望まれる。

### (3) 洗浄分野

洗浄では、用途の性格上フロンを大気蒸散させてしまう場合が多いため、回収再利用が有効である。高濃度フロンの回収は、フロン蒸気を冷却凝縮することにより行われる。中低濃度フロンは、活性炭などの吸着作用を利用し、吸着させたのち少量の空気や水蒸気などで脱着させ、冷却凝縮が可能な濃度まで高める方式が用いられる。

代替洗浄剤では、代替フロンの本命が見当たらないため各種溶剤の検討が行われている。非フロン系では、IPA（イソプロパノール）や5フッ化プロパノールなどのアルコール系、オレンジの皮より抽出された天然物であるテルペン系洗浄剤などが、有力な候補として検討されている。しかし、可燃性やケミカルアタックなど、それぞれの問題点をもっており、洗浄対象物や使用条件などを十分考慮する必要がある。

水は溶解度の高い物質であり、これを有効に利用する研究が行われている。プリント基板では、水溶性フラックスなどが開発されている。しかし、水は表面張力の大きい物質であるため、間隙の小さい部分への浸透力に問題があり、実装密度が高いプリント基板では、絶縁耐圧などの課題は多く十分な検討が必要となる。水はまた、蒸発しにくい物質であるため、洗浄後の乾燥方法にも改良を加える必要があり、温風乾燥、エアナイフ、スピン乾燥などの検討が行われている。

これまで洗浄分野は、製品研究開発において、なおざりにされがちであったが、これからは重要な研究分野と位置づけする必要があると考える。

## 6. おわりに

フロンはこれまで文明に多大な貢献をしてきた物質

であることを考えると、この規制問題が産業に与える影響ははかりしれないものがある。

フロンユーザ企業は、こぞってフロン削減・全廃に向けての体制作りを進めており、当面の削減目標は達成できそうである。しかし、全廃まで到達させるには幾多の困難を克服する必要があると考える。

また、代替フロンとして述べてきたHCFCにおいても、ODPは、CFCに比べはるかに小さいもののゼロではないため、来世紀には全廃しようとする動きもある。さらに、フロン全体についても、地球温暖化に全く影響を与えないとは言えず、動向を注視する必要がある。

今後とも、関係業界の協力のもと、重大な決意をもって対応技術の確立をはかっていく必要があると考える。

## 参 考 文 献

- 1) 松木；フロン問題の現状，エネルギー・資源研究会，63年度第2回講習会，43～51.
- 2) 石川（監修）；フロン／ハロン問題対策技術89，シーエムシー，1989.
- 3) EPA；Proceedings of Conference and Trade Fair, Substitutes and Alternatives to CFCs and Halons, January 1988.
- 4) EPA；CFCs and Stratospheric Ozone, December 1987, pp 4.
- 5) EPA；Proceedings of the Expert Panel Meeting on Energy Efficient Ozone-Safe Refrigeration Systems, September 1988.
- 6) Alliance for Responsible CFC Policy；THE MONTREAL PROTOCOL, A Briefing Book, December 1987.
- 7) EPA；Future Concentrations of Stratospheric Chlorine and Bromine, by Hoffman, J.S., Gibbs, M.J., August 1988, pp63.
- 8) McLinden, M.O., Didion, D.A.; CFCs；Quest for Alternatives, ASHRAE Journal, December 1987, 32～42.
- 9) UNEP；Report of the Technology Review Panel, June 1989.
- 10) UNEP；Electronics, Degreasing and Dry Cleaning Solvents Technical Options Report, June 1989.