

オゾン層保護のためのフロン代替技術の開発

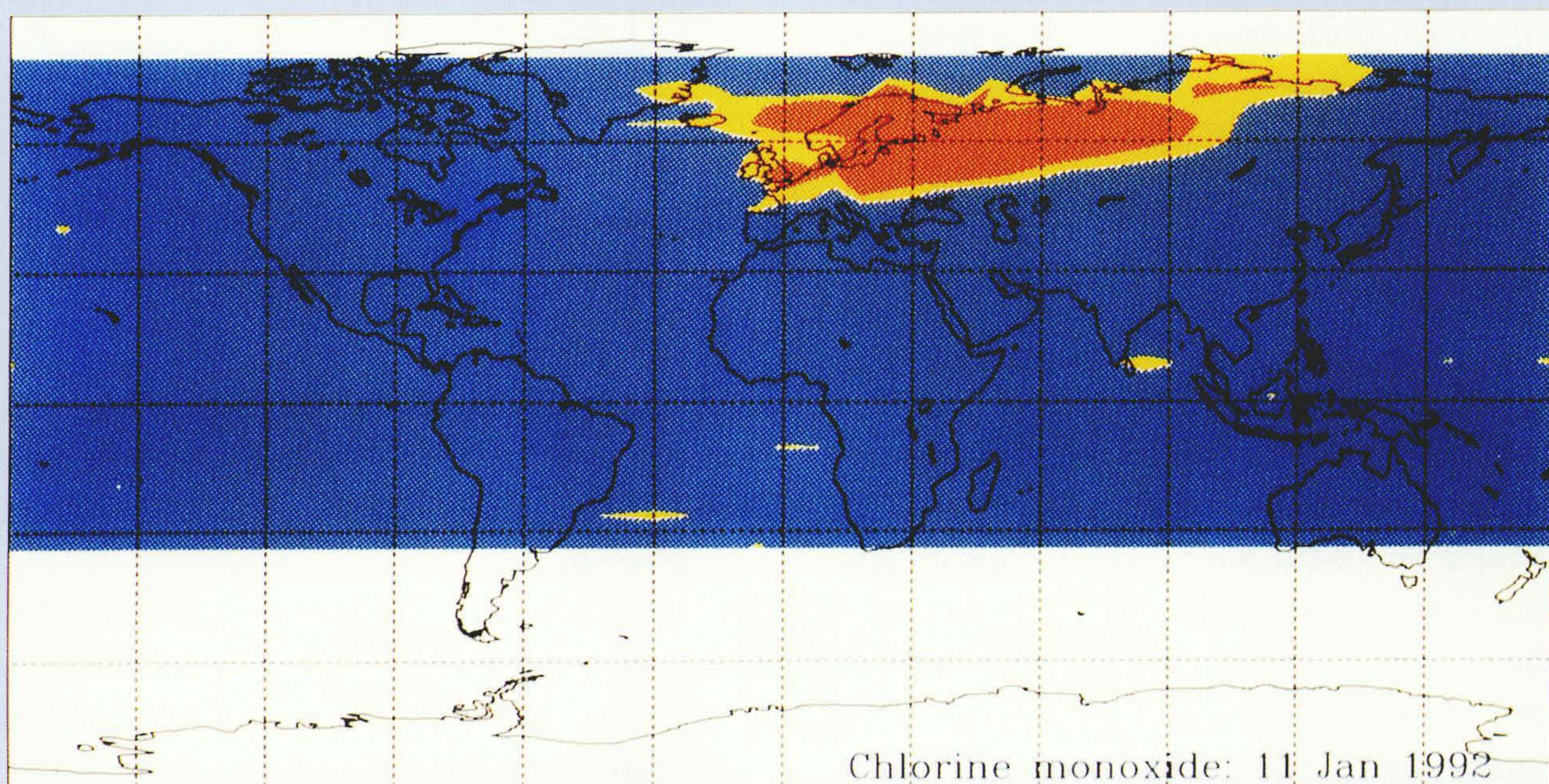
Technologies for Developing CFCs Substitutes for Ozone Layer Protection

石井義之* *Yoshiyuki Ishii*

柴田耕一** *Kouichi Shibata*

高木武夫*** *Takeo Takagi*

浜野 恵**** *Megumi Hamano*



北半球で観測された一酸化塩素高濃度地域 1992年1月、北半球でも一酸化塩素濃度の異常に高い地域(図の褐色部分)が衛星によって観測された[写真提供：NASA(アメリカ航空宇宙局)]。南極でのオゾンホール境界部分での観測結果によると、一酸化塩素の増減とオゾンの増減が非常に対応することがわかっており、NASAは北半球でもオゾンホールが発生する可能性があるとして指摘している。

最近のオゾン層の観測結果によると当初予測した2倍以上の速度でオゾン層の破壊が進行しており、1992年11月にコペンハーゲンで開催された第4回モントリオール議定書締約国会議は、オゾン層破壊物質の規制強化を採択した。この中には、一時は代替フロンとみられたHCFCs(Hydrochlorofluorocarbons)の規制も含まれている。

フロンをはじめとするオゾン層破壊物質は、冷蔵庫、エアコンディショナー(以下、エアコンと略す。)などの製品や製造工程の洗浄剤として使用されてきた。これらに使用されているオゾン層破壊物質の全廃が急がれていることに対応して、日立グループは冷蔵庫とエアコンおよび洗浄などの代替技術の開発を推進している。

* 日立製作所 環境本部 ** 日立製作所 リビング機器事業部 *** 日立製作所 機械研究所 工学博士 **** 日立製作所 生産技術研究所

1 はじめに

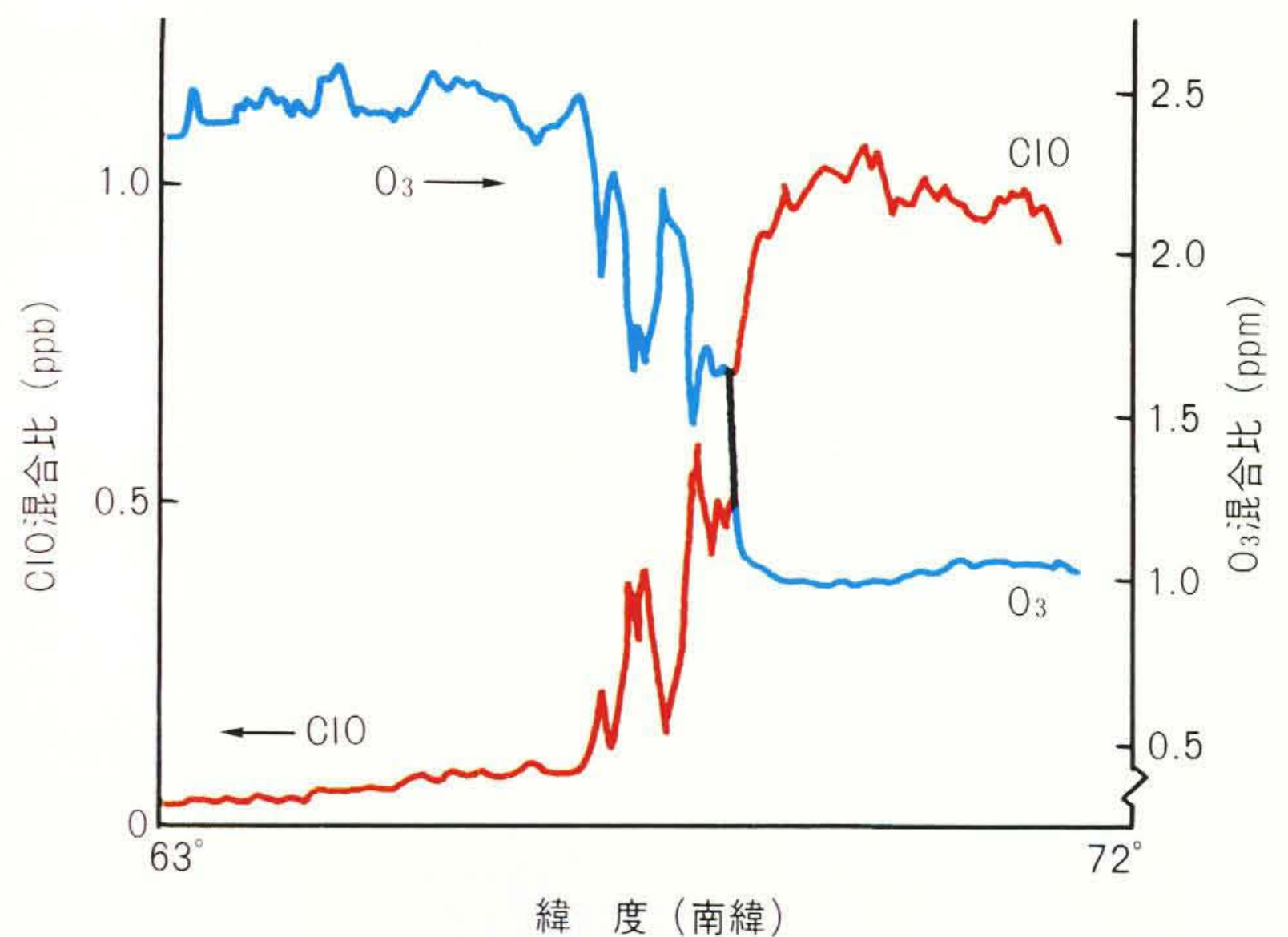
フロンはその優れた性質，すなわち毒性が低く，化学的に安定であるなどの理由から，冷媒，発泡剤，および電気冷蔵庫，冷凍機などの製品や精密機器をはじめとする製造工程での洗浄剤として，また日常生活でもスプレー缶の噴射剤として使用されてきた。

フロンは快適な日常生活を実現する上で大きな役割を果たし，20世紀最大の発明の一つとまで言われたこともあった。しかし，人間や地上の生物に有害な紫外線を吸収する重要な役割を果たしている成層圏のオゾン層を破壊する物質であることから，モントリオール議定書により，国際的に規制されるに至っている。ここでは，フロン規制の経緯とこれに対応した製品および洗浄の代替技術について述べる。

2 規制の経緯と動向

1974年，ローランド教授ほかによるオゾン層破壊の危険性についての指摘があった後，米国国内では1978年以降，噴射用フロンが禁止された。1985年にはオゾン層保護のためのウィーン条約が成立し，ウィーン条約に盛り込まれているオゾン層保護についての具体的な規制としてのモントリオール議定書が1987年に成立した。

この議定書の成立と前後して，南極大陸上空のオゾンホールがクローズアップされた。NASA(アメリカ航空宇宙局)による航空機観測の結果，フロンが分解して生じ

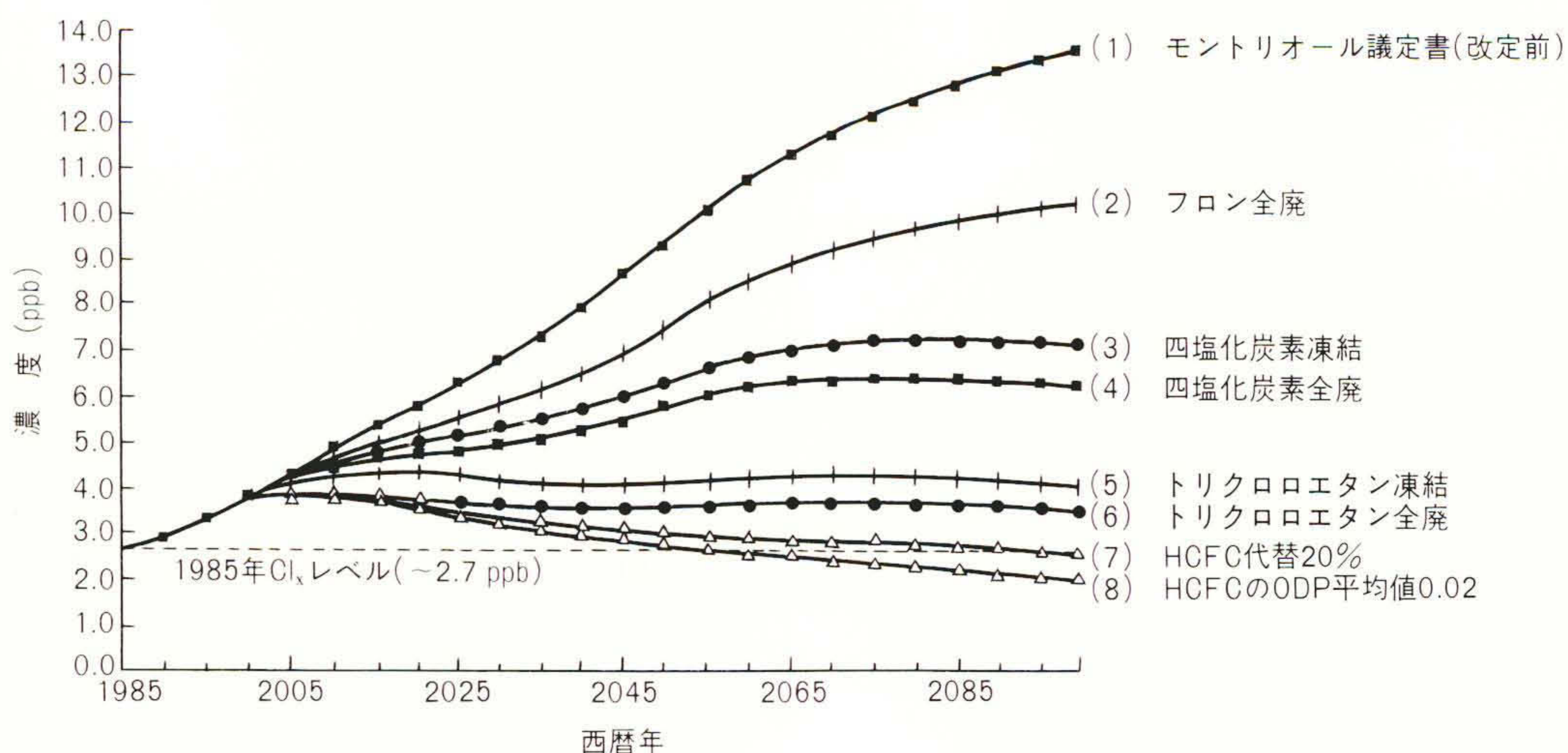


注：略語説明 ClO (一酸化塩素)，O₃ (オゾン)

図1 ER2機で観測されたオゾンと一酸化塩素の緯度分布
1987年9月16日に南極大陸上空高度18 kmで観測されたものを示す。

たとえられる塩素が関与していることが決定的となった。その観測データを図1に示す¹⁾。同図からClO(一酸化塩素)とO₃(オゾン)の増減が非常によく対応していることがわかる。

1989年5月，第1回モントリオール議定書締約国会議がヘルシンキで開催された。席上，米国代表Ms Aileen Clausenは，図2に示す大気中の塩素濃度について説明し，規制強化の必要性を訴えた²⁾。そしてこれを受けた形で，「ヘルシンキ宣言」が採択された。この「ヘルシンキ宣言」の具体化のための作業部会によって，規制強化案



注：略語説明 HCFC (Hydrochlorofluorocarbon)
ODP (Ozone Depletion Potential ; オゾン破壊係数)

図2 各種削減の累積 1985年から2100年までのCl_xの濃度変化を示す。

が審議された。その後、1990年に開催された第2回議定書締約国会議で表1に示す規制物質である特定フロン〔CFC (Chlorofluorocarbons) 系〕をはじめとして、四塩化炭素、ハロン、トリクロロエタンなどの全廃が決定した。

その後のオゾン層の観測結果によると、その破壊速度が予測の2倍以上で進行しているので、規制をさらに強化しなければならないことがわかってきた。

特に、特定フロンの代替物質と考えられてきたHCFCs (Hydrochlorofluorocarbons) は、図3に示すように放出初期のオゾン破壊係数 (Ozone Depleting Potential) が大きく、その規制と全廃が必要となった³⁾。HCFCは、大気中での分解を早めるためにフロンの一部の原子を水素原子に置き換えたものであるが、大気中で分解しきれずに成層圏に入ってしまった場合、次々に分解して塩素原子を放出するため、放出初期のオゾン破壊係数が大きくなってしまふのである。このような背景から、1992年11月に開催された第4回締約国会議は、表1に示すような厳しい内容の規制を採択し、HCFCの全廃が決定した⁴⁾。

今後もオゾン層破壊が予想以上の速度で進行するならば、規制はさらに強化される可能性がある。規制を見直すための次の締約国会議は、1994年にオーストラリアでの開催が予定されている。規制強化が必要とされた場合にも、特定フロンやトリクロロエタンは、この時点では全廃直前であり、その対象はHCFCに絞られるものと予想される。

表1 第4回モントリオール議定書締約国会議の結果

第3回の締約国会議の決定に対し、特定フロンは4年早く1996年に、トリクロロエタンは9年早く1996年に、それぞれ全廃時期が前倒しされた。

(a) 規制物質

規制物質	1993/1	1994/1	1995/1	1996/1
特定フロン	—	25%	—	0%
ハロン	—	0%	—	—
四塩化炭素	—	—	15%	0%
トリクロロエタン	100%	50%	—	0%

(b) 新規規制物質

HCFC基準量 = [(1989年HCFC実績量) + (1989年ODP換算CFC実績量 × (3.1/100))]

規制物質	1996/1	2004/1	2010/1	2015/1	2020/1	2030/1
HCFC	100%	65%	35%	10%	0.5%	0%

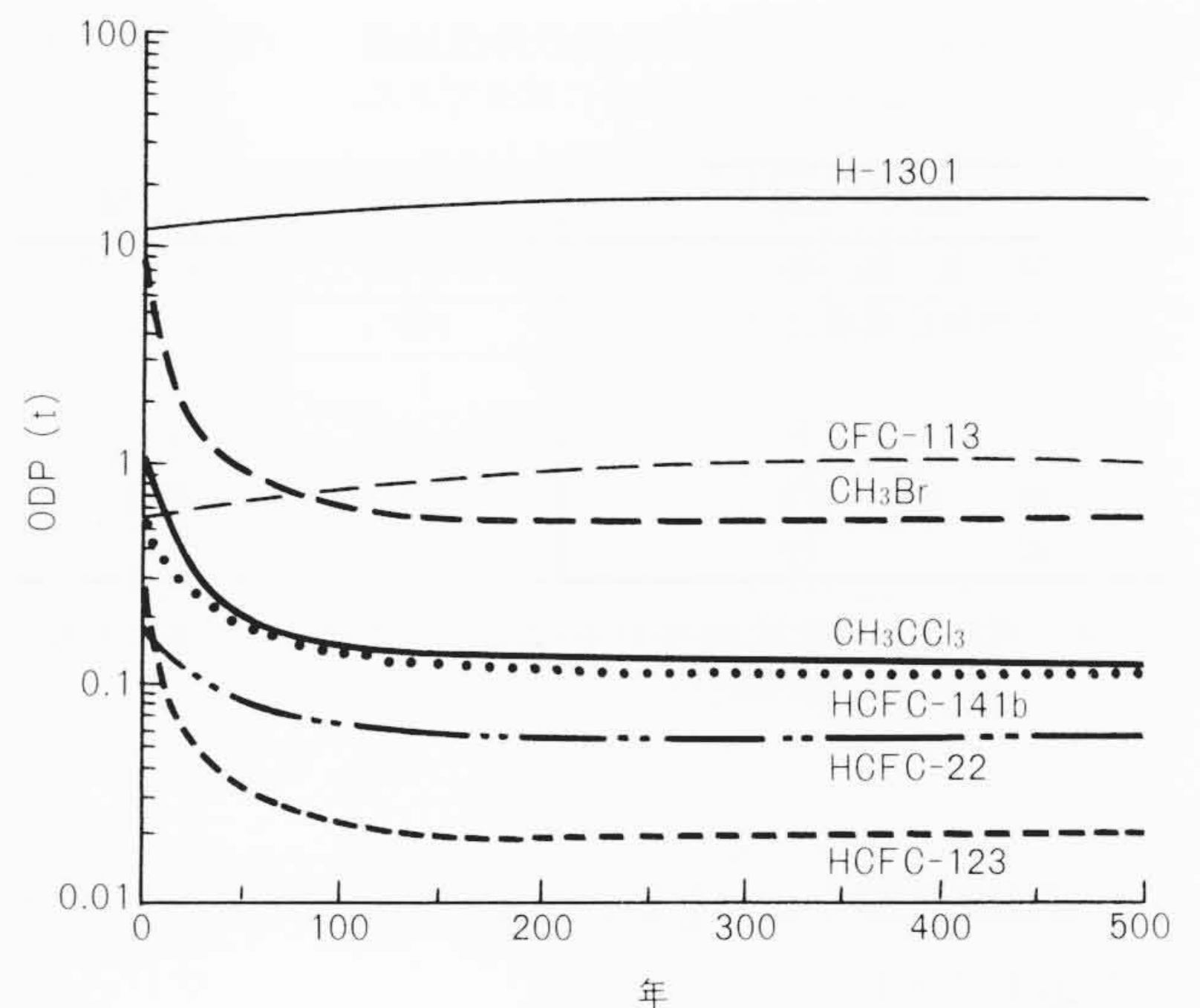


図3 各種物質のオゾン破壊係数の時間依存性 水素原子を含む代替フロンHCFCは、大気圏で分解できない場合成層圏で急速に分解し、放出初期に高いオゾン破壊係数を持っている。

3 冷蔵庫における代替化

日立製作所製の家庭用冷蔵庫の大部分はCFC-12を冷媒として用いており、一部の大冷凍能力の必要な大型機種にR-502 (HCFC22/CFC115の混合冷媒) を使用している。一方、断熱剤の発泡剤としてはすべての機種にCFC-11が用いられており、冷蔵庫に使用しているフロンはすべてCFC系である。

現在、これらのCFC系冷媒の代替として、HFC-134aまたはHCFC-22が、また発泡剤CFC-11にはHCFC-141bが代替候補として上がっている。それぞれの特性を従来フロンと比較すると、表2、3に示ようになる。

表2 従来冷媒と代替冷媒の特性比較 冷凍能力の低下は電力の増加が必要となるため、少しでも能力の低下を防ぐための各種の検討が求められる。

項目	従来	代替	従来	代替
冷媒名	CFC-12	HFC-134a	R-502	HCFC-22
冷凍能力比(%)*	100	90	100	90
理論COP比(%)*	100	98	100	99
ODP	1	0	0.3	0.05
GWP	7,300	1,200	4,265	1,500
燃焼性	不燃	不燃	不燃	不燃
毒性	なし	なし	なし	なし

注：略語説明など * 冷凍能力比と理論COP比は、HFC-134aはCFC-12を、HCFC-22はR-502をそれぞれ100%とした場合の比率である。

GWP (Global Warming Potential；地球温暖化係数、CO₂を1とした値)

表3 従来発泡剤と代替発泡剤の特性比較 代替発泡剤は、ODP、GWPとも従来発泡剤の約 $\frac{1}{10}$ に減少できた。

項 目	従 来	代 替
発 泡 剤 名	CFC-11	HCFC-141b
気体熱伝導度比(%)*	100	128
O D P	1	0.11
G W P	3,500	440
燃 焼 性	不燃	難燃
毒 性	なし	なし

注：＊ 気体熱伝導度は、CFC-11を100%とした場合の比率である。

冷蔵庫に代替フロンを用いた場合の課題とその技術対応を図4に示す。

これらの代替フロンへの切り換えは1993年末から順次行い、1995年12月までに全機種 of 切り換えを終了する予定である。また、HCFC-22、HCFC-141bは過渡的な物質として位置づけられているので、1996年からはその総量

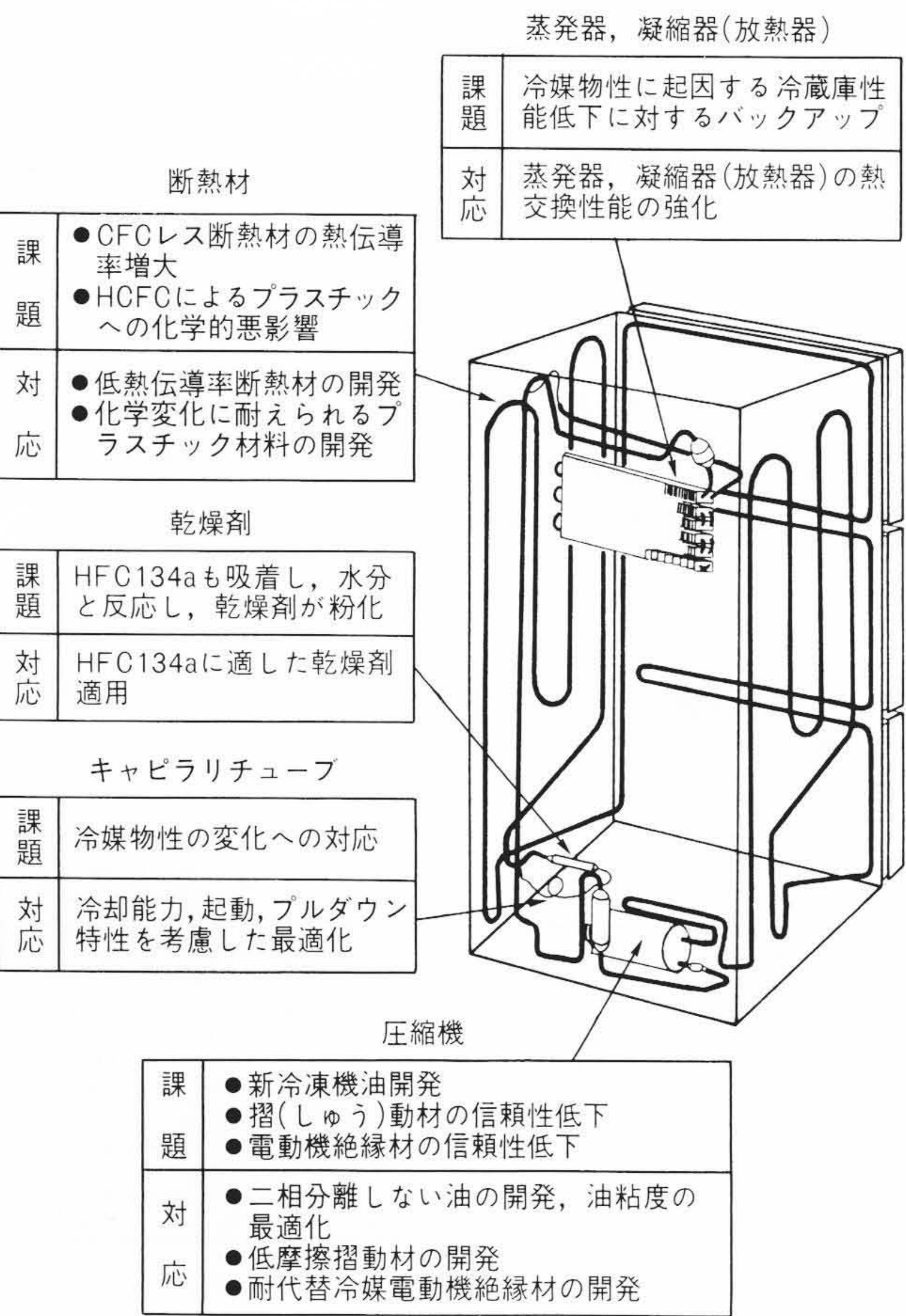


図4 代替フロン採用冷蔵庫における課題と技術対応 密閉型として長期間安定した動作を確保するには、幅広い技術が必要とされる。

規制が始まり、段階的に規制が強化された後、2020年には実質的に全廃となることが採択されている。そのため、今後HCFCレス化への検討を進めていく計画である。さらに、現在稼動中の冷蔵庫を対象として特定フロンを回収するためには、多大な費用が予想され、経済的で最適な回収システムの構築が重要になり、現在検討を進めている。

4 エアコンにおける代替化

日立製作所は、家庭用ルームエアコンディショナー(以下、エアコンと略す。)と、中・小規模ビル向けの主流を占めるパッケージエアコンを生産している。これらのエアコンは、HCFC-22を冷媒として用いており、規制に対応して代替冷媒化の研究開発を積極的に推進している。

現在、HCFC-22に代わる冷媒として、いくつかの冷媒が候補に上がっている。代替候補冷媒の性能をHCFC-22を1とした場合に対比して、暖房条件で理論能力比および理論効率比で示したのが図5である。代替候補冷媒は塩素を含まない(オゾン破壊係数が0である。)HFC(Hydrofluorocarbon)系の三つの冷媒である。HFC系では、HCFC-22と同一の能力と効率を持つ単独冷媒がないため多面的な検討が必要であり、2種または3種の冷媒を混合して使用するエアコンの研究開発も進めている。

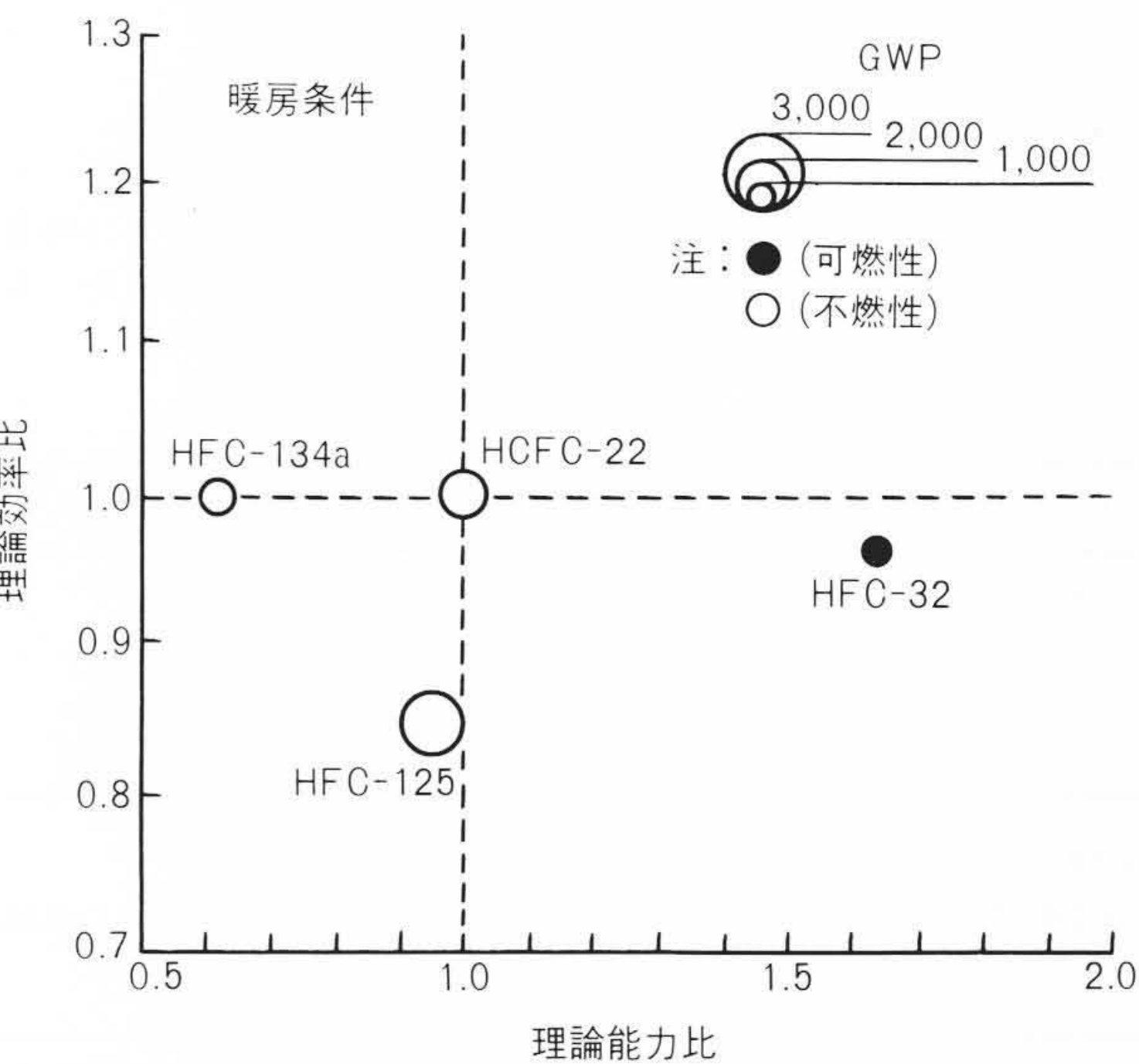
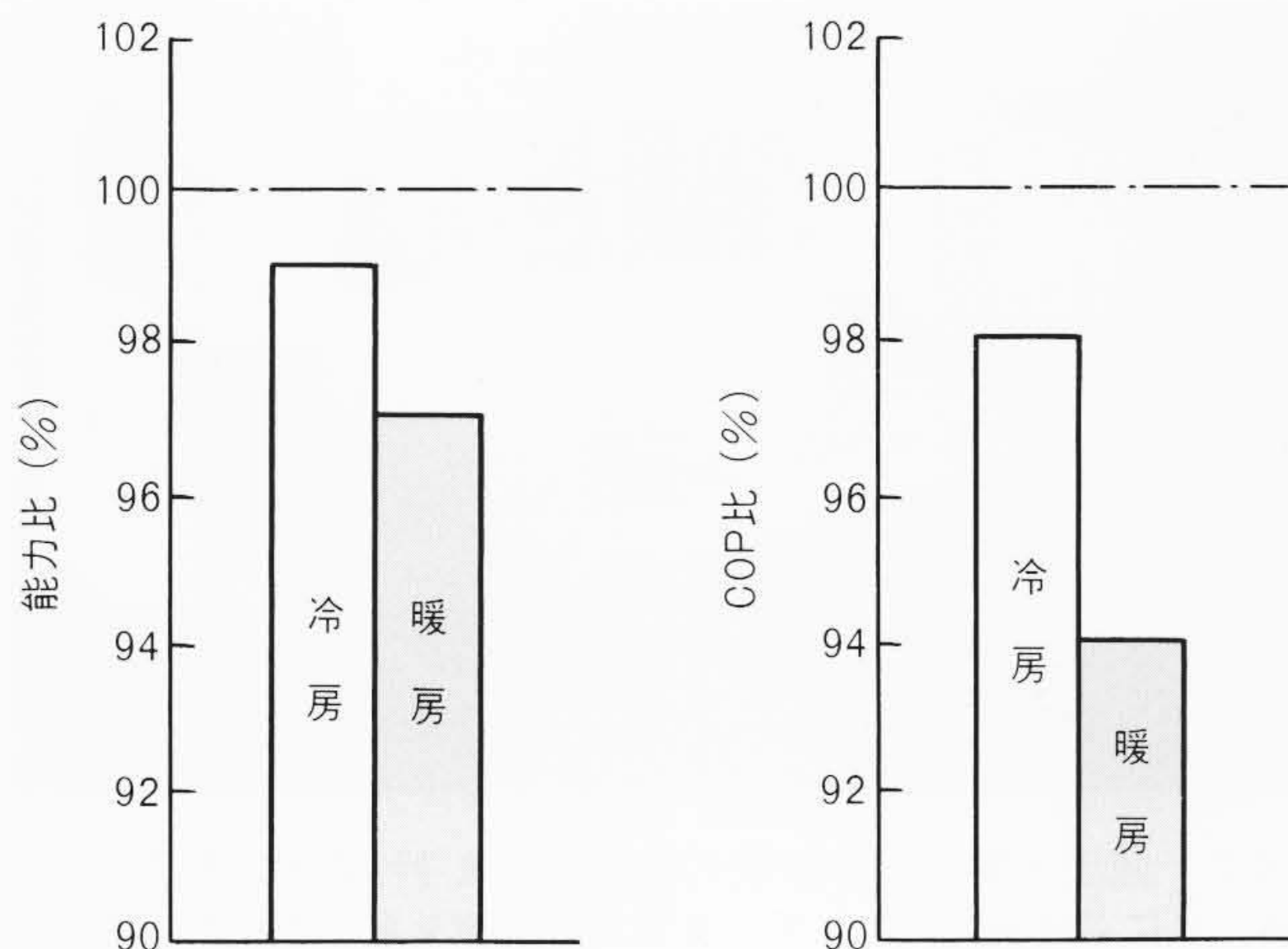


図5 HCFC22代替候補冷媒 現在エアコンに使用されているHCFC-22をそのまま入れ替えて使用できる代替冷媒はなく、組み合わせを考えた総合的な検討が必要とされる。



注：略語説明 COP (Coefficient of Performance)

図6 HFC-32/HFC-134aの実機性能(30/70 wt%) エアコンには、冷房性能だけでなく暖房性能も必要とされるため、総合的な検討が求められる。

HFC-32/134a (30/70 wt%) をスクロールを用いている3馬力パッケージエアコンにドロップインしたシステムの冷・暖房時の能力およびCOP (Coefficient of Performance) をHCFC-22を100%とした場合と対比すると、図6に示すように冷房時には能力が1%、COPが2%ダウンしている。また、暖房時には能力が3%、COPが6%ダウンしており、高性能化の必要性を示唆している。

このようなドロップインによる代替冷媒評価については、米国ARI (Airconditioning and Refrigeration Institute) のメンバーと社団法人日本冷凍空調工業会のメンバーとが共同で評価試験を行っており、日立製作所はその一部を担当している。

他の混合冷媒についても同様の評価を実施中であり、規制を順守しながらできるだけ早くHFC系を採用した地球に優しく高性能で、かつ信頼性の高いエアコンを商品化する計画である。

5 洗浄における代替化

洗浄用フロン、主としてCFC-113は、日立製作所での特定フロン使用量の50%近くを占めていた。

洗浄分野での代替化の問題点は、その使用量の多さに加えて、対象部品および要求清浄度の多様さにあった。すなわち部品の形状、材質、付着汚れの異なるものを、それぞれの要求に合わせて洗浄しなければならないことである。そこで、全社共通課題として代替洗浄剤の基礎評価を行うとともに、プリント基板対応、精密加工部品

対応の2グループに分かれて、おのこの個別工程ごとの検討も合わせて行ってきた。

市販されている100種以上の代替洗浄剤の中から主なものの55種について、製造プロセスで使用されている加工油や防錆(せい)油、ワックスなどに対する洗浄力を評価した。さらに、生物分解性試験や活性炭吸着試験など排水処理に関する基礎評価も合わせて行い、各洗浄工程での代替化に際してのデータベースとして活用を図ってきた。

また、大量の洗浄水を必要とする水系・準水系洗浄プロセスへの設置を目的として、洗浄廃水リサイクルシステムの開発を行った。濃厚廃液を除く水洗廃水をバイオリアクタ処理・活性炭吸着処理・逆浸透等の膜処理などの組み合わせによって高度処理するものであり、すでに製造ラインで稼動を開始し、その商品化も完了している。

日立製作所でフロンを洗浄に使用していた主な部品と、その付着汚れを表4に示す。各洗浄対象部品ごとの代替化の動向を以下に述べる。

(1) 実装基板

実装基板にはIC、LSIやチップ部品などの各種部品が搭載されているため、これら部品に対するダメージと、洗浄後の電気特性などの信頼性が問題であった。さらに、家電品などの一般民生用基板と、大型コンピュータなどの産業用基板では、要求される信頼性レベルがまったく違うため、画一的な代替化は困難であった。

基本的な方針として、一般民生用基板は無洗浄化を、産業用基板は水系・準水系洗浄剤を使用した代替洗浄を行っている。

(2) 金属加工部品

金属加工部品では、部品材質の多様性が問題であった。特に、Alなどの非鉄金属ではアルカリ系洗浄剤によって表面腐食を生じるため、中性または防錆剤を含有する洗浄剤を使用する必要がある。また、洗浄工程で水を使用した場合、さびの発生も問題となるため、乾燥工程の

表4 フロン洗浄部品と付着汚れ フロンは各種の付着汚れの洗浄に対して非常に有効であるが、このような万能な代替洗浄剤はなく、個々に目的に応じた技術が必要とされる。

被洗浄製品	汚 れ
(1) 実装基板	フラックス, はんだボール
(2) 金属加工部品	加工油, 加工くず
(3) 精密加工部品	ごみ, 加工油, 加工くず
(4) 複合部品	ごみ, 加工油, 加工くず

くふうや防錆剤などの選定も重要であった。しかし、安全性などを考慮して、基本的には水系洗浄剤を使用した代替洗浄を行っている。

(3) 精密加工部品

精密加工部品では、微量な油やごみの付着が製品の信頼性を大きく低下させる場合があり、洗浄後の清浄度が大きな問題であった。洗浄前に付着していた汚れが除去できるのはもちろん、洗浄後の洗浄剤の残留や乾燥時のしみの発生も防止しなければならない。

代替化の一例は、複雑形状部品の洗浄に、減圧・真空洗浄方式を採用したもので、袋穴部分などに付着した加工油の除去と、洗浄後の洗浄剤の除去・乾燥を行い、フロン洗浄と同等の洗浄効果を上げている(図7)。

また、液晶用ガラス基板に関しては、乾燥しみの発生を防止するために、洗剤洗浄後に温水引き上げ乾燥やクリーンエアブローなどを用いた洗浄システムを確立し、現在稼動中である。

(4) 複合部品

複合部品は、異種金属や金属、プラスチックなどの異種材質が組み合わされているため、部品に対するダメージの評価が重要であった。

例えば、金属、プラスチックの組み合わせの場合、溶剤系の洗浄剤ではプラスチック部分が膨潤・溶解してしまう傾向があり、さらに乾燥工程で加熱すると熱ダメージを受けるおそれがあった。現在、低ダメージで乾燥性のよい洗浄・リンス剤の選定を進め、代替化の検討を行っている。

一方、洗浄が困難な例としては、エアコンなどの熱交換器がある。この部品は形状が複雑な上に、冷媒などを循環させる長い銅パイプは複雑に折り曲げ加工されており、このパイプ管内の洗浄・乾燥が困難であった。そのため、パイプ折り曲げ加工および熱交換器組み立て時に使用する加工油を揮発性加工油に変更し、加工後、揮発

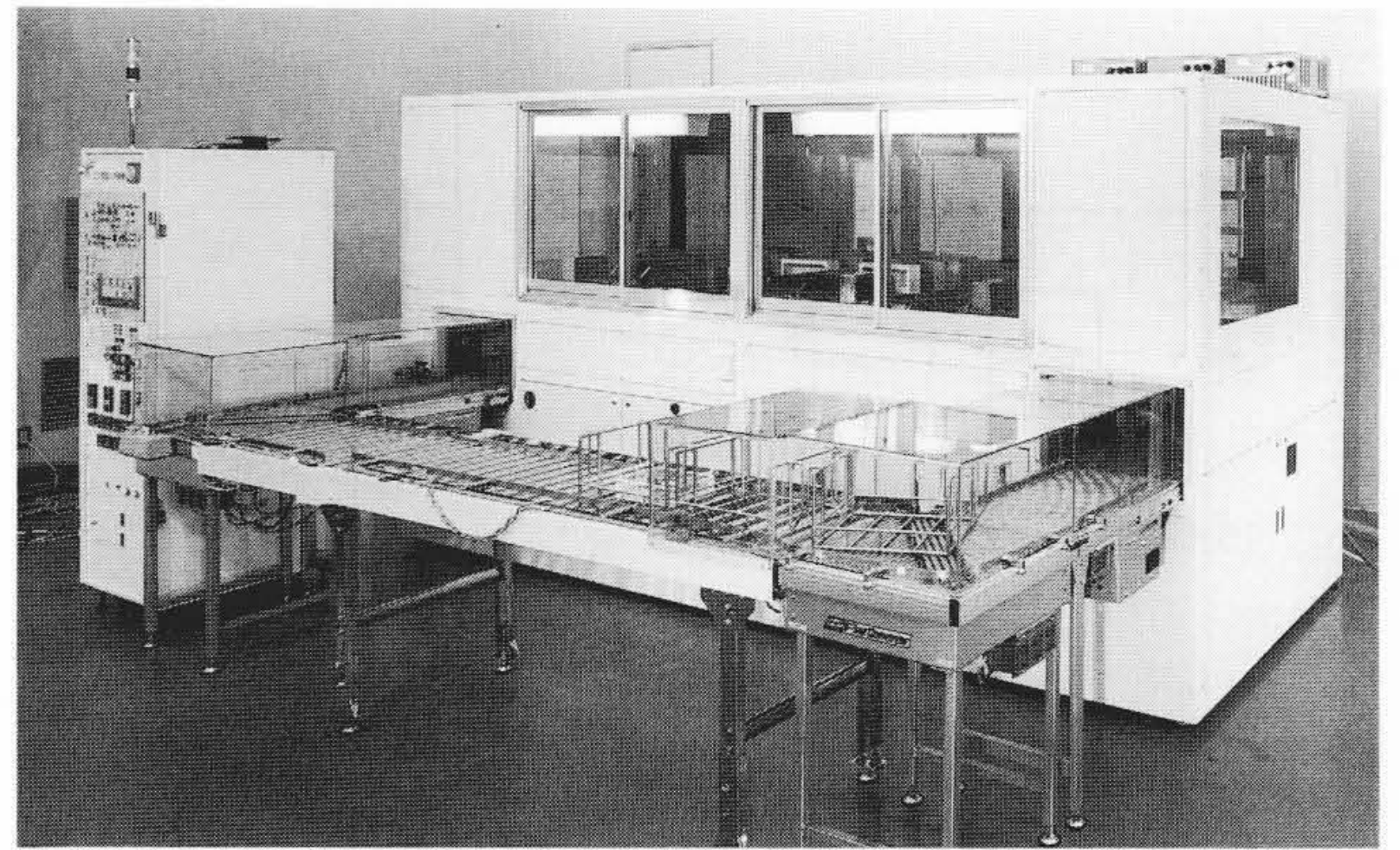


図7 減圧・真空洗浄装置の外観 洗浄時の圧力を変化させることにより袋穴に入っている気体の体積を変化させる。そのため、加工油の洗浄性能が向上した。

性油を加熱蒸発させて除去することによって無洗浄化を図った。

しかし、揮発性加工油の除去、加工油が残った場合の冷媒との相性、揮発性油を使用した場合の加工法など、課題は多く残されている。

以上述べてきたような代替化の努力により、当初の目標であった「洗浄用フロン1993年末全廃」を達成できる見通しを得ている。

6 おわりに

以上、オゾン層保護のためのフロンなどのその破壊物質の規制の経緯、およびこれらの物質を使用した日立製作所の製品分野(冷蔵庫、エアコン)と製品の洗浄分野での代替技術の概要について述べた。モントリオール議定書締約国会議は、第1回のヘルシンキ会議から第4回のコペンハーゲン会議へと回を重ねるたびにその規制は強化されてきた。このような強化からわかるようにオゾン層保護は急を要しており、日立製作所は今後もフロンの全廃に向けて全力を尽くす考えである。

参考文献

- 1) 島崎：地球の守護神＝成層圏オゾン，講談社ブルーバックス，p.211(1989)
- 2) Issues related to strengthening the Montreal Protocol, May 1989, Prepared by the United States of America for the First Meeting of the Parties to the Montreal Protocol
- 3) Scientific Assessment of Ozone Depletion : 1991 pp. 6~23
- 4) Report of the Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer
UNEP/OzL. Pro. 4/15 25(November 1992)