Research Reports of the Research Institute of Industrial Safety, RIIS-RR-93, 1994 UDC 547.411.9, 628.474,662.61

### 各種気相爆発法によるフロンの分解\*

松井 英憲\*\*

### Decomposition of Chlorofluorocarbons by Use of Gaseous Explosion\*

#### by Hidenori MATSUI\*\*

Abstract; It is scheduled to prohibit the production of CFCs (chlorofluorocarbons) by the end of 1995 under the international agreements, because of their depleting effects on ozone layer. Thereby, CFCs used in industry and civil life must be recovered and decomposed into harmless substances. There have been proposed many CFCs decomposition techniques, but definitive method has not been established.

This research aimed to develop a safe and economical new technology for CFCs decomposition utilizing high temperature and pressure of gaseous explosion. Since CFCs are not flammable even in oxygen by itself, for achieving combustion of CFCs, propane was used as an additional fuel and oxygen as an oxidant. The following three methods were experimentally tested and evaluated. CFC12 (C  $C\ell_2$  F<sub>2</sub>) was mainly used as a test gas in this study.

(1) Decomposition of CFCs by a detonation induced shock wave in a vertical detonation tube (25 mm  $\phi$ , 1.07m in length). In this method, stoichiometric propane-oxygen mixture and CFC12 were separately introduced into the detonation tube, then the upper detonable mixture was initiated into detonation and the shock wave from the detonation was induced into the lower CFC12 volume.

(2) Decomposition of CFCs by a gaseous detonation in the premixed system nCFC12+(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+ 5O<sub>2</sub>) in a detonation tube.

3 Decomposition of CFCs by a constant volume combustion in the premixed system same as
(2) in a 2l spherical vessel.

These new methods shall be categorized into "thermal oxidation decomposition method".

The following results were obtained from each experiment.

(1) CFC12 was partially decomposed in the shock wave method. The decomposed percentage of CFC12 was less than 70% even when the CFC12 concentration ratio n (= CC  $\ell_2$  F<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) was smaller than 1. This means other reactants must be necessary for complete decomposition of CFC. It was suggested that the thermal decomposition only by shock heating was not satisfactory for practical application.

(2) CFC12 was almost completely decomposed (> 99.7%) in gaseous detonation. In the range of n > 4, no detonation was obtained and in this deflagration range, less decomposition percent-

<sup>\*</sup>平成 5 年度工業火薬協会秋季研究発表会において口頭発表(1993 年 10 月) \*\*化学研究部 Chemical Safety Research Division

age ( $\simeq 98\%)$  was observed. Detonation parameters showed good agreement with the calculated values.

(3) CFC12 was also almost completely decomposed in constant volume combustion of nCFC12 + (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 5O<sub>2</sub>) system. In this system, flame propagation was observed in the range of n < 10 and decomposed percentage was higher than 99% in the range of n < 6. Observed explosion overpressure was comparable to the calculated value.

Decomposition techniques for CFCs by propane– and oxygen-assisted gaseous detonation or deflagration showed high CFC decomposition efficiency. These techniques can be developed into new automated continuous system of practical use.

Keywords; Chlorofluorocarbouns(CFCs), Ozone depleting substances(ODS), CFC decomposition technologies, Shock wave, Gaseous detonation, Constant volume combustion

#### 1. まえがき

世界 58 か国と EC (1991 年 5 月現在) が締結し, フロン (Chlorofluorocarbons: 略称 CFCs) などの 大気放出を抑制することを目的とした「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」の締 約国会合 (1992 年) において,オゾン層破壊物質と して Table 1<sup>1)</sup>に示す特定のフロンの全廃スケジュー ルが,当初の 1999 年末から 1995 年末へ早められた。 今後,使用済みフロンは早急に回収され,一部は再 利用されるものの,大部分は分解処理されることと なる。従って,フロンの分解技術の開発は,緊急な国 際的重要課題である。

フロンは化学的に安定な化学物質であるため,一 般の炭化水素に比べて分解が極めて困難であるが,こ れまでは分解させる必要がなかったため,研究もほ とんど行われていなかった。最近になって,種々のフ ロン分解技術の開発が試みられており,それらのう ち代表的なものを Table 2<sup>2)</sup>にまとめて示す。これら の分解法は,いずれも一長一短が有り,決定的な分 解法は今のところ,定まっていない状態である。

これまでのガス爆発に関する研究で得られた知見 と手法に基づき,現在国内で試みられている以下に 示す3種類の気相中の爆発を利用したフロンの分解 法について基礎実験を行い,それぞれの方法の得失 及び分解率について知見を得たので報告する。

本研究で行った気相爆発法は以下の3種類であり, いずれも前表の熱的酸化法の範疇に属すると考えら れる。

衝撃波による分解法<sup>3)</sup>

② 気体爆ごう波による分解法<sup>4)</sup>

# Table 1 Properties of the flons 特定フロンとその物性<sup>1)</sup>

コード番号*1	化学式	沸点 (°C)	寿命 (年)* <sup>2</sup>	ODP*3	$GHP^{*4}$
CFC11	$CC\ell_3F$	24	71	1.0	0.32
CFC12	$CC\ell_2F_2$	-30	150	1.0	1.0
CFC113	$C_2 C \ell_3 F_3$	48	117	0.8	$0.3 \sim 0.8$
CFC114	$C_2 C \ell_2 F_4$	4	320	1.0	$0.5 \sim 1.5$
CFC115	$C_2 C \ell F_5$	-39	550	0.6	$1 \sim 3$

- \*1 コード番号 (CFCxyz) の付け方は, x:炭素原子数 1, y:水素原子数 +1, z:フッ素原子の数とし, ゼロの場 合は記さない。
- \*2 大気中におけるおよその寿命推定値 (Du Pont 社のデー タによる)。
- \*3 CFC11を1.0とした重量当たりの相対的オゾン破壊係数 (Ozone Depleting Potential)。
- \*4 CFC12 を 1.0 とした重量当たりの相対的温室効果係数 (Green House Potential)。

## Table 2 The techniqes of flon decomposition フロンの分解技術<sup>2)</sup>

熱的酸化法	a. 焼却炉注入法 b. 焼却炉ロータリーキルン法 c. 流動床燃焼法
触媒法	a. 酸化分解法 b. 水素化分解法
化学的方法	a. 金属との反応法 b. 金属酸化物との反応法 c. 超臨界加水分解法 d. 湿式酸化法
物理化学的方法	a. プラズマ分解法 b. 紫外線照射法 c. 高エネルギー照射法 d. 超音波分解法
その他の方法	a. 生物学的方法 b. その他

定容燃焼による分解法<sup>5)</sup>

これらの方法は、いずれも助燃剤と酸素との混合 ガスの爆ごうまたは定容燃焼によって生ずる衝撃波 や高温,高圧をフロンの分解に利用しようとするも ので、CFC12を分解しようとする場合の反応式の例 を示すと以下のようである。

 $CC\ell_2F_2 + 2H_2 + O_2$ 

 $\rightarrow \mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{HC}\ell + 2\mathrm{HF} - 632\mathrm{kJ/mol}$ 

 $\mathrm{CC}\ell_2\mathrm{F}_2+\mathrm{CH}_4+2\mathrm{O}_2$ 

 $\rightarrow 2CO_2 + 2HC\ell + 2HF - 950kJ/mol$ 

 $CC\ell_2F_2 + 0.5C_3H_8 + 2.50_2$ 

 $\rightarrow 2.5 \text{CO}_2 + 2 \text{HC}\ell + 2 \text{HF} - 1170 \text{kJ/mol}$ 

 $\mathrm{CC}\ell_{2}\mathrm{F}_{2}+2\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{2}+5\mathrm{O}_{2}$ 

 $\rightarrow 5 \mathrm{CO}_2 + 2 \mathrm{HC}\ell + 2 \mathrm{HF} - 2683 \mathrm{kJ/mol}$ 

本研究においては、被分解フロンとして、冷媒や 発泡剤として最も多く使用されてきた CFC12を選定 した。上式で示したように、化学量論組成の燃料ガス 一酸素混合ガスを用いたとき分解反応の発熱量が最 大となり、分解効率も最大となることが期待される。 実際のフロン分解反応では、上式に示した反応式の とおりに分解が生ずるとは限らないが、上記4種類 の燃料ガスのうちでは、プロパンが最も少容量で済 み、かつコストも安いと考えられたので、本実験で は助燃剤にプロパンを選定した。

#### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 衝撃波による分解

実験には、内径 25 mm, 長さ 1.07m, 肉厚 10 mm, 内容積 525 cm<sup>2</sup>のステンレス鋼製縦形爆ごう波管を 用いた。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。

混合ガスの点火には、高圧電源(EG& G TM-12)を用い、管上端に取り付けた自動車用点火プラグ (NGK C7HA)のスパークによって行った。点火端 には、火炎が爆ごうへと転移するのを促進するため、 長さ約20cmの銅製スパイラル線を挿入した。点火 端と管終端部には、ガス送排気用のバルブを、管中 央部近くにディジタルマノメーター(KOPAL PG-102VH)を取り付けた。爆ごう波管の管壁面には、 15~17 cmの間隔で火炎の到達を検知するイオンプ ローブ(NGK C7HA)、衝撃波面の速度・圧力を測定







Fig. 2 Schematic diagram of the 2ℓ spherical explosion vessel. 2ℓ球状爆発容器の概略

するためのピエゾ圧力変換器 (PCB-113A24) 及び 火炎の発光を検知するフォトダイオード (光電子工 業 SP1KL) を取り付けた。取り付け位置は図中の番 号で示す。これらの出力はディジタルオシロスコー プ (日立電子 VC-8240) で計測・記録した。

実験方法は、まず、管上端バルブからプロパン--酸 素当量混合ガスを管内へ所定の圧力まで導入し、次い で、管の下端よりゆっくりとフロン12ガス (CFC12) を所定の圧力まで導入して、爆ごう波管内に上下2 層のガス層を形成させ、上層のプロパン---酸素混合 ガスに管上端で着火、起爆した。プロパン---酸素混 合ガス中を爆ごう波が伝播し、この衝撃波が下部の フロン層に入射、フロン中を透過後管端で反射する。 この時の衝撃波背後の高温高圧によって、フロンを 熱分解しようとするものである。

#### 2.2 爆ごう波による分解

実験は, Fig. 1 に示した爆ごう波管をそのまま用い て行った。実験方法は,予め分圧法によって高圧容器 内に調整したプロパン—酸素当量混合ガスと CFC12 の種々割合の予混合ガスを管内に導入し,主として大 気圧において管上端で着火した。混合ガスの火炎は, スパイラル線によって加速し,直ちに爆ごう波となっ て管中を伝播する。この時の爆ごう波背後の高温高 圧を利用し,プロパン,酸素及びフロンとの間の反 応によってフロンを分解しようとするものである。

#### 2.3 定容燃焼による分解

実験は、容積 2ℓのステンレス鋼製耐圧球状容器を 用いて行った。実験装置の概略を Fig. 2 に示す。混 合ガスの点火には、容器壁上部に取り付けた足長点火 電極を用い、電気スパーク (EG&G TM-12) によっ て行った。球状容器の場合、爆ごうは生ぜず定容燃焼 が起こる。このときの爆発圧力は、容器壁に取り付 けた歪ゲージ式圧力変換器(共和電業製 PE-30KF) によって測定した。

実験方法は、容器内に CFC12 と、プロパン--酸素 当量混合ガスを分圧法によって種々の割合に予混合 し、大気圧において容器中心部で着火、定容燃焼に よりフロンの分解を行うものである。この場合、予 混合の方法は、フロンとプロパンを分圧により容器 内へ導入した後、容積 3ℓ のテドラーバッグに満たし ておいた酸素を、バルブを急開することにより容器 内へ自然吸引させ、そのときの流動混合によって大



Fig. 3 Limits of detonability and flammability of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>-CFC12 mixtures. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>-CFC12 系の爆ごう限界と可燃限界

気圧の混合ガスを調整した。

いずれの方法においても、フロンの分解率を正確 に測定するために、試料フロンには予め1%のキセノ ンガスを添加した。大気圧以上の分解生成ガスのほ ぼ全量を、一旦1ℓのテドラーバッグに補集した後、 100 cc の注射筒へ吸引し、筒内へ6Nの可性ソーダ 水溶液を導入して、生成ガス中の酸性ガスを除き、シ リンジで気相を分取してガスクロマトグラフ(島津 製 GC-7A TCD)で分析した。キセノンと残存フロ ンの濃度比から以下の計算式によりフロンの分解率 を算定した。この方法の利点は、残存フロンの絶対 量を知る必要はなく、単にキセノンとの比が分かれ ばよいので、正確なフロンの分解率が得られること である。

フロン分解率(%)

 $= \{1 - (1/99) \times (CFC\%/Xe\%)\} \times 100$ 

キセノンガスをトレーサーガスに選んだ理由は,不 活性ガスの中ではガス比重が最も CFC12 に近く,か つ熱伝導度がキャリアガスのヘリウムに対して十分 小さいため,ガスクロマトグラフの感度が高いこと にある。



(a)  $CF_2C\ell_2 + C_3H_8 + 5O_2$ ,  $P_0 = 101$  KPa



(b)  $2CF_2C\ell_2 + C_3H_8 + 5O_2$ ,  $P_0 = 101$  KPa

Fig. 4 Illustrations of the record of pressures and outputs from ion-probes in the tube. (100µs/div. and 3.43 MPa/div. for pressure(P), 5V/div. for ion-probe(IG) 爆ごう波管における圧力変換器及びイオンプローブの出力波形の記録例

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 CFC12-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> 系の爆ごう限界と可燃限界

特定フロン類は単独では、空気中はもちろん酸素 中においても不燃である。従って、燃焼によって分 解させるためには、助燃剤が必要である。ここでは、 効率よく実験を行うために、助燃剤としてプロパン を用いた場合の CFC12-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> 系の爆ごう限界 と可燃限界の測定を行った。

**2.2** に述べた方法により、CFC12- $C_3H_8-O_2$ の3 成分系において、 $C_3H_8-O_2$ の化学量論組成混合ガス に、CFC12を添加して行き、爆ごうが生じなくなる



Fig. 5 Decompsed percentage of CFC12 and average shock wave velocity in CFC vs. the ratio of CFC12 to C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. 衝撃波によるフロン 12 の分解実験におけるフロ ン添加量に対するフロン分解率と衝撃波平均速 度の関係

組成を求めた。その結果、 $C_3H_8 + 5O_2 + nCC\ell_2F_2$ において(以下,プロパンに対する CFC12 のモル比 を n で示す), n≦3 では, 管中で定常な爆ごう波 が生ずるが、n=4では、管端の反射衝撃波による 部分的な爆ごうとなり、n ≥ 5 では、爆ごうは生じな かった。一方, 2.3 に述べた方法により, 容器内で火 炎伝ばが生じる濃度限界を測定した。この場合、点火 源には、エネルギーの大きなネオントランス(山武 ハネウエル製ハイパワーイグナイタ 16 kV 50 mA) を用いた。可燃限界の測定において、上限界近くで は多量の"すす"(煤)の生成が見られた。プロパン の酸素中の爆ごう限界及び可燃限界は既に知られて いるので、これらのデータから爆ごう及び可燃濃度 範囲が容易に得られる。結果を Fig. 3 に示す。この 図から、CFC12 を予混燃焼させる場合、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – O<sub>2</sub> の化学量論組成線上において、CFC12をプロパンの 10倍まで添加しても、火炎伝ばし得ることが分かる。 また、本装置における爆ごう範囲の測定値は、可燃 範囲よりかなり狭いことが明らかとなった。

#### 3.2 衝撃波によるフロンの分解実験結果

CFC12 とプロパンの割合を種々に変化させ (プロ パンと酸素の割合は化学量論比に固定),フロン層へ 爆ごう波による衝撃波を打ち込んだときの,圧力変 換器及びイオンプローブの出力波形の例を Fig. 4(a),

- 113 -



Fig. 6 Decomposed percentage of CFC12 and detonation velocity in various CFC12-(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+5O<sub>2</sub>) mixtures. 種々割合の CFC12-(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+5O<sub>2</sub>) 混合ガスの 爆ごう及び爆燃における CFC12 の分解率と爆ご う速度(測定値及び計算値)

(b) に示す。(a) は  $n = CC\ell_2F_2/C_3H_8 = 1$ , (b) は n = 2 の場合である。図中の番号は, Fig. 1 におけ る各検出素子の位置を示す。

これらの図から、いずれも4の位置では、衝撃波 の到達とイオンプローブの立ち上がりの位置が一致 しており、衝撃波と反応面が合体した爆ごう波であ ることが分かる。6の位置では、n = 1 (フロンと 爆ごう性混合ガス層の境界が6のやや上方に位置す る)の場合、衝撃波面圧力は4の位置に比べて低く なっており、イオンプローブの立ち上がり位置は衝 撃波面よりやや遅れている。これは、6の位置では爆 ごう波がやや減衰して衝撃波面と反応面との分離が 生じていることを示している。n = 2 (フロンと爆 ごう性混合ガス層の境界が5付近にある)の場合、6 の位置では、先頭衝撃波面近くにはもはや反応帯は 見られず、反射衝撃波背後においてかろうじて反応 が生じている。

これらのことから、爆ごう波がフロン層に入射する と直ちに爆ごう波の減衰が生じていることが分かる。

 $n \ge 0.5$ から 2.0 まで変化させたときの, n に対 するフロンの分解率と衝撃波の強度パラメータ(6か ら管端で反射して再び6に戻るまでの間の衝撃波の 平均速度)との関係を Fig. 5 に示した。

この図から, n の増大に対してフロンの分解率は 急激に低下することが分かる。フロンの分解率に比 例して衝撃波強度も変化しているが, 衝撃波の平均



g. 7 Decomposed percentage of CFC12 nd maximum explosion pressure in constant volume combustion in various CFC12-(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 5O<sub>2</sub>) mixtures. 種々割合の CFC12-(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 5O<sub>2</sub>) 混合ガスの 定容燃焼における CFC12 の分解率と最大爆発圧 力(測定値及び計算値)

速度が 1,000 m/s を越えたとしても,90%以上のフ ロンの分解は困難であり,この方法によるフロンの 分解は実用上無理があるものと判断される。これは, 衝撃波による加熱のみではフロンの分解は十分には 行われず,駆動爆ごう波の生成ガスとの反応が不可 欠と考えられる。

n = 1の場合,初圧を2気圧にして実験を行った 結果,衝撃波速度は若干速くなるものの,フロンの 分解率は,初圧大気圧の場合と比べてほとんど差は みられなかった。

#### 3.3 気体爆ごう波によるフロンの分解実験結果

プロパン—酸素当量混合ガスと CFC12 の種々の割 合の予混合ガス,  $(C_3H_8 + 5O_2 + nCC\ell_2F_2)$ を起爆 した場合の, 爆ごう波によるフロンの分解実験結果 を Fig. 6 に示す。図は,  $n(= CFC12/C_3H_8)$ の変化 に対するフロンの分解率及びその時の爆ごう波面速 度の実測値と計算値<sup>6)</sup>をあわせて示したものである。

 $n \leq 3$ では、定常な爆ごう波が生じており、波面速 度の測定値は、計算値と良い一致を示した。この場 合、フロンの分解率は 99.7%以上で、十分に高い分 解率が得られた。しかしながら、 $n \geq 4$ では、波面速 度は急激に低下しており、定常な爆ごう波は得られ ず、フロンの分解率も 98%程度と、やや低い値が得 られた。





これは、定常な爆ごう波では、管壁近くの未燃混 合ガスも衝撃波で剝離され、衝撃波背後の高温の反 応域で十分な反応を生じ得るが、爆ごうが生じない 場合には、管壁近くの境界層内の未反応混合ガスは、 壁による消炎効果のため十分に反応せず、そのまま残 存するため、分解率が低下するものと思われる。従っ て、爆ごう波管のような細長い容器を用いたフロン の分解において、高い分解率を得るためには、定常 な爆ごう波の生成が必要である。

常温で液体であるフロン CFC113 についても同様 の実験を行った結果, $n = CFC113/C_3H_8 = 1.3$ の組成では、99.8%の分解率が得られた。ただし、 CFC113 は常温で気体のフロンに比べて蒸気圧が低 いため、nの大きな実験はできなかった。

#### 3.4 定容燃焼によるフロンの分解実験結果

球状容器を用いた定容燃焼によるフロンの分解実 験結果を Fig. 7 に示す。図は、n(= CFC12/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) の変化に対するフロンの分解率及びそのときの最大 爆発圧力の実測値と計算値<sup>6)</sup>をあわせて示したもの である。

球状容器を使用した場合, 火炎の加速要因がない ため, 一般に, 火炎から爆ごうへの転移は起こらず, 定容燃焼が生ずる。この場合のフロンの分解率は, 爆 ごう法の場合とほとんど変わらず, しかも, プロパン に対するフロンの割合 n が6倍でも 98%以上の分解 率が得られた。これは, 定容燃焼においても火炎温 度は 2000°C を越えており, 球状容器では内容積に 対する内表面積の割合が最少になるため, 熱損失が

	OI	CFC12	decomposition	by		
gaseous	gaseous explosion methods.					

各種爆発法によるフロン分解率の比較

(nCFC12 +	$C_3H_8$	+	$5O_2$ ,	$\mathbf{P}_{o}$	=	101kPa)
-----------	----------	---	----------	------------------	---	---------

手法	n	分解率	爆発特性
衝撃波	$\begin{array}{c} 0.5\\1\\1\\2\end{array}$	% 81.1 68.6 68.7 40.0	衝撃波速度, ⑥to⑥ 923 m/s 859 m/s 883 m/s (P <sub>0</sub> = 0.2 MPa) 593 m/s
爆ごう波	$\begin{array}{c}0\\0.72\\2\\3\\4\end{array}$	>99.9 99.7 99.7 98.0	爆ごう速度 2.353 m/s 2,207 m/s 2,000 m/s 1,900 m/s (noț stable)
定容燃焼	0 3 4 5 6	 99.8 99.6 99.0 98.5	最大爆発圧力 >2.0 MPa 1.96 MPa 1.61 MPa 1.35 MPa 測定値なし

少なくなることによると考えられる。この方法では, 低分子量の分解生成物が生ずるため,爆発圧力は初 圧の15倍以上とかなり高くなる。Fig.8にいくつか の n の値における爆発圧力波形の記録例を示す。当 然のことながら, n が小さいほど爆発圧力の最大値 は大きく,昇圧速度も大きくなる。

#### 4. まとめ

衝撃波及び爆ごうと定容燃焼の2つの燃焼形態に ついて、フロンの分解率及び主な爆発特性(爆速,爆 発圧力等)の比較検討を行った。これらの測定結果 をまとめて Table 3 に示す。3 種類の爆発法による フロンの分解を試みた結果、CFC12 に関しては,爆 ごう波による方法と定容燃焼による方法は、ともに 分解効率が高く、装置を自動化することにより、実用 化の可能性が高いものと考えられる。なかでも定容 燃焼法による方法は、手法が単純で、最も有望と考 えられる。

今後, CFC14 など難分解性のフロンについても検 討する必要があろう。また,酸性の分解生成物も含 めて,全ての生成物を定量分析する等の方法により, 分解機構を明らかにする必要がある。

国連環境計画におけるオゾン層破壊物質 (ODS) 分 解技術諮問委員会においては、暫定的に ODS の分解 率は、99.99%以上とすると決められているが、フロンの回収率そのものが完全でない現状では、この値はあまり意味が無く、分解時に有害な物質さえ発生しなければ、実際上、99%程度以上の分解率が得られれば十分ではないかと思われる。

これからも次々に新しいフロンの分解法が提案され てくるものと思われるが、それらの手法について、安 全性や経済性を考慮した客観的な評価が重要である。 (平成6年4月29日受理)

#### 参考文献

 環境庁オゾン層保護検討会編,オゾン層を守る, (1988),183,日本放送出版協会.

- 水野光一,成層オゾン層破壊物質の分解技術と国際的動向、ソーダと塩素、1993年8月号、(1993)、 325-333.
- 3) 後藤 永, デトネーションによるフロン 12 の分 解と反射衝撃波後方でのフロン 12—水素の反応, (1992), 豊橋技術科学大学卒業論文.
- 若倉正英,デトネーションによるフロンの分解無
   害化,廃棄物学会研究発表論文集,(1992),543.
- 5) 近藤重雄他,フロンの分解方法,公開特許公報 (A) 平 3-5161 (1991 年 3 月 6 日公開).
- 三宅淳巳, STANJAN Code による化学平衡計 算, 私信, (1993).