

CFC 問題와 그 動向

Trends on CFC Issues

徐 正 閔
J. Y. Seo

仁荷大學校 工科大学



- 1929 年生
- 單相強制對流 및 代替冷媒 利用 System 에서의 傳熱促進 技術에 關한 基礎研究에 관심을 가지고 있다.

1. 머리말

主要工業國의 지금까지의 高度經濟成長過程에서 부수적으로 發生한 公害問題의 대부분은 局部的으로 限定된 條件下에서만 일어 났었다.

그런데 昨今の 環境問題의 대부분은 보다 廣域的으로, 즉 地球的 規模로 우리들의 日常生活와 깊은 關係를 맺게 되면서, 보다 큰 影響을 社會活動에 주게 되었다. 具體的으로는 數年來 큰 問題로 대두되고 있는 國境을 초월한 酸性雨問題, 異常氣象과의 關聯성이 問題視되고 있는 對流圈에서의 溫室效果, 그리고 地球上에서 多方面으로 폭넓게 이용되고 있는 freon 類의 放出에 의한 溫室效果 및 成層圈에서의 ozone 層 破壞의 危險性 등 모든 것은 全地球規模의 環境問題로서 중요한 問題가 되고 있다.

酸性雨 問題는 구라과를 中心으로 상당히 오래전부터 크게 다루어져 왔다. 硫黃분이 많은 石炭의 燃燒로 인해 大氣中の 黃酸化물이 增加하며 이것이 酸性雨가 되어 自然을 破壞하게 된다.

地球溫暖化 問題는 化石燃料消費에 의한 炭

酸가스增加를 主要原因으로 하여 氣候의 變化등 地球環境에 推測하기 어려운 影響을 미친다고 한다. 그러나 科學的으로는 아직 不明한 점이 많으며 적당한 對應策도 찾지 못하고 있는 것이 오늘날의 事情이다. freon 問題에 있어서는 freon 類에 의한 ozone 層 破壞의 可能性은 이미 1974 年에 Chou¹⁾의 論文에서 指摘되었으며, 現在까지의 14 餘年에 걸친 調査 - 研究, 특히 繼續的인 ozone 層의 觀測, freon 의 特性 - 壽命 - 反應機構, 擴散機構의 究明 등, 大氣化學에 關한 研究의 進展으로 오늘날 兩者의 因果關係는 否定할 수 없는 狀況에 놓여 있다.

이 종류의 環境問題가 비교적 서서히 進行하여, 具體的으로 被害가 現實的으로 認識되기까지에는 數十年에 걸친 時間이 걸린다고 指摘하는 主張도 있다. 따라서 돌도 없는 地球環境의 保全을 위해서는 이 問題에 진지하게 對處하여 環境問題와 調和하는 보다 高度化된 技術開發을 위하여 最善의 努力을 기울여야 한다고 생각된다.

本 稿에서는 특히 heat pump 나 冷凍機, 空調機器에 있어서 중요한 冷媒-作動流體로 사

용되는 freon 物質에 대해 freon의 誕生에서 成長, 環境에 미치는 影響, 規制動向, 將來의 對應에 대해 全般的으로 解說하기로 한다.

2. Freon

Freon은 元來 美國 General Motors 社의 子會社에 勤務하고 있던 化學 技術者 Midgley²⁾에 의해 개발된 物質인데 그 당시의 冷媒는 毒性이나 可燃性을 띤 것이 많았기 때문에 安全한 가스를 필요로 하였다. 그 후 冷媒로서 우수한 性質을 갖는 物質이 개발되면서 이것의 工業化는 현재의 Dupon 社(美國)에 의해 이루어졌다. 그 후 freon類가 갖는 固有의 우수한 特性이 널리 認識됨에 따라 그 用途나 應用分野도 점차 擴大되고, 또 日常生活의 水準 向上이나 快適性의 增進에 多大한 貢獻이 널리 認定된 結果, 그의 生産量과 消費量이 增加하기에 이르렀으며, 결국 19世紀 産業의 隆盛을 가져 오게 하였다. 현재, Heat pump나 冷凍 싸이클에 사용되는 作動流體는 보통 冷媒(refrigerant)라고 하며 ASHRAE의 規格에 따라 "R"를 筆頭로 한 一連의 冷媒番號로 普通 表示된다. 그런데 R-12, R-22 등의 冷媒番號를 붙이는 데에는 一定한 約束이 있다.

즉, 化合物中の 炭素原子數에서 1을 뺀 數值를 100單位 數字로, 水素原子數에 1을 더한 數值를 10單位의 數字로, 또 弗素原子數는 그대로 1單位의 數字로 각각 사용하도록 約束되어 있다.

예를 들면 10單位까지의 두개의 數字로 표시되는 冷媒番號를 갖는 冷媒는 R-50에 相當하는 鎖狀飽和炭化水素의 代表的 化合物인 methane(CH_4)의 水素原子를, halogen 元素(F, Cl, Br, I, At)와 置換한 halogen化 methane을 뜻하며

R-40은 Methyl Chloride (CH_3Cl)

R-30은 Methylene Chloride (CH_2Cl_2)

R-22는 Monochlorodifluoro Methane
(CHClF_2)

R-12는 Dichlorodifluoro methane
(CCl_2F_2)

를 각각 뜻하고 있다.

그리고 R-13B1은 例外的인 表記法을 따르는 例이며 臭素原子가 포함되는 monobromotrifluoro methane(CBrF_3)이라는 化合物이다.

이와 같이 臭素原子가 포함되는 경우는 數字의 末尾에 B를 표기하고 그 다음에 臭素의 結合數를 적도록 約束되어 있다.

한편 100番臺의 冷媒番號를 갖는 化合物에 대해서도 위에 적은 原則이 適用된다.

예를 들면 R-170에 相當하는 鎖狀飽和炭化水素의 ethane(C_2H_6)의 水素原子를 halogen 元素와 置換한 halogen化 ethane의 例로서는

R-113의 Trichlorotrifluoro ethane
($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$)

R-114의 Dichlorotetrafluoro ethane
($\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$)

등이 있다.

R-C318과 같이 數字 앞에 C를 표기한 冷媒에서는 그 化學構造가 環狀構造인 Octafluorocyclobutane(C_4F_8)의 halogen 置換體임을 뜻하고 있으며 C는 cycle의 첫머리 文字에 由來하고 있다.

R-500, R-501, R-502, R-503, R-504의 500番臺의 冷媒는 共沸混合物(azeotropic mixture)이며, 開發된 順番에 따라 番號가 정해져 있다.

酸素化合物의 一種인 ether 등은 610番臺, 含窒素化合物의 amine類는 630番臺이고 水素(R-702), helium(R-704) 등 無機化合物에는 700~760番臺의 冷媒番號가 정해져 있다.

그리고 二重結合을 갖는 不飽和炭化水素類에서는 1110~1270番臺의 冷媒番號를 가지며 混合物인 空氣는 例外的으로 R-729로 表記한다.

前述한 ethane系 halogen化炭化水素에서는 異性體(isomer)가 存在하므로 炭素原子에 結合하는 halogen原子의 原子量의 平衡에서, 그 平衡이 良好한 順番에 따라 異性體에는 a, b, c의 記號를 表示하게 되어 있다.

後述하는 代表的인 CFC代替物質인 R-123에서는 그 分子構造는 $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$ (Dichlorotrifluoroethane)인데 대해서 R-123a는 $\text{CHClF}-\text{CClF}_2$, R-123b는 $\text{CHF}_2-\text{CCl}_2\text{F}$ 이다.

위에 적은 halogen化 炭化水素類는 보통 freon系 冷媒라고 하며, 1930年에 開發이 시작된 以來²⁾ 現在까지 數十種類가 開發되어 이용되어 왔다.

그러나 昨今の 環境問題와의 關係에서 一部の freon類의 有害性이 지적되게 되면서 美國을 비롯한 各國에서는 freon의 名稱을 피하고 CFC(chloro fluoro carbon)라고 부르는 機會가 점차 擴大되고 있다.

예를 들면 R-12는 CFC-12로 表記하는 方法이 가끔 눈에 띄게 되었다.

이것에 對應하여 規制對象이 되는 CFC의 代替物質에 대해서는 後述하는 理由 때문에 鹽素原子를 포함하지 않는 CFC가 有望視되고 있으므로 CFC의 最初의 C를 제외하여 FC-134a나 FC-123 등과 같이 표기하는 方法이 慣用化되었다.

그리고 위에 적은 冷媒番號命名法과는 別途로 halon이라는 呼稱도 國際적으로 널리 使用되고 있다.

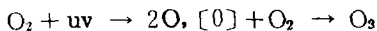
즉 각 原子의 原子數를 4자리 數字로 表記하는 方法이며 炭素原子數, 弗素原子數, 鹽素原子數 및 臭素原子數를 각각 1000單位, 100單位, 10單位 및 1單位の 數字로 定義한다. 前述한 R-13B1은 halon1301, R-114B2(CBrF₂·CBrF₂)는 halon 2402, R-12B1(CClBrF₂)는 halon 1211이 된다.

3. Freon 에 의한 環境問題

3.1 ozone層 破壞

地球를 둘러싸는 大氣中에서 地表가 가장 가까운 對流圈은 약 20km의 範圍에 있다. 여기에는 大氣全量의 約 80%가 分布되어 있으며, 이 對流圈 다음에는 成層圈이 있는데 여기서는 對流가 일어나는 일이 없으며, 따라서 大氣의 움직임은 활발하지 않다.

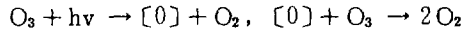
그런데 太陽光 中에서 波長이 242nm 以下の 紫外線은 空中의 酸素分子를 光分解하여 酸素原子를 만들고 酸素分子와 反應하여 ozone을 生成한다. 그 反應式은 다음과 같다.



이 ozone은 對流圈, 成層圈 및 中間圈에도 存在하지만 주로 對流圈, 成層圈에 存在하며 그 比率은 각각 10%, 90%라고 한다. 그런데 成層圈內에서도 20km~30km범위가 가장 濃度가 높으며 이것을 成層圈 ozone層이라고 한다.

3.2 Ozone層의 역할

Ozone은 波長이 200~300nm의 紫外線을 吸收하여, 酸素原子와 酸素分子로 分解하며 酸素原子는 ozone과 反應하여 酸素分子가 된다.



Ozone은 人體에 有害한 波長의 紫外線을 吸收하여, 이것이 地球에 도달하는 것을 防止하고 있다. 또 ozone에 吸收된 光에너지는 成層圈을 加熱하여 地球大氣의 循環에 影響을 주고 있으며, 氣候와는 깊은 관계가 있다. 그런데 成層圈 ozone層에 影響을 주는 紫外線은 波長이 290~320nm인 中波長 紫外線(UV-B)이며, 紫外線의 吸收量은 ozone層의 濃度에 의해서 결정된다. 즉 ozone層의 濃度가 1% 減少하면, UV-B는 1.5~2% 增加한다고 한다. 美國環境保護廳(USEPA)에서는 紫外線增加가 皮膚癌, 生態系異常, 農作物, 海洋生物 등에 影響을 주며, 이중에서도 皮膚癌의 增加를 가장 심각한 문제로 보고 있다. 對流圈에서도 光化學 反應에 의해서 ozone은 生成되지만, 이 ozone이 成層圈에 上昇하여 成層圈의 ozone을 增加시키는 일은 없다. ozone이 紫外線을 吸收하는 경우는 大氣 全高度에 存在하는 total ozone量에 左右된다.

3.3 Ozone層의 破壞

Ozone은 紫外線에 의해서 잇달아 生成된다. 그러나 한편으로는 地上에서 大氣를 향하여 放出된 酸素, 窒素, 水素, 臭素 등을 함유하는 化學物質에 의해서 破壞되고 있다.

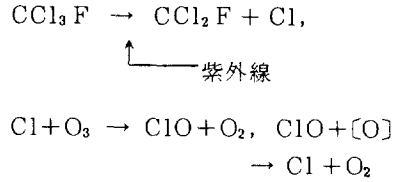
특히 鹽素를 포함하는 freon gas, 臭素를 포함하는 halon gas, methane, 亞酸化窒素, 炭酸가스 등이 增加하게 되면 破壞度는 增加하여 ozone層이 枯渴로 이어지면 前述한 바와 같이 生物에게도 影響이 나타나게 된다.

3.4 鹽素를 包含하는 freon 가스의 ozone 層 破壞機構

Freon 가스가 成層圈의 ozone 層을 破壞한다는 學術論文이 1974年 California 大學의 Rowland 와 Molina 에 의해 發表된 以來, freon 問題에 대한 研究는 國際的으로 進行되어 그 研究의 進展과 더불어 freon 에 의한 ozone 層 破壞機構가 認定되게 되었다.

Freon 에는 鹽素를 포함하는 것과 포함하지 않는 것이 있는데 鹽素를 포함하는 freon 이 地上에 放出되면 서서히 擴散하여 對流圈에 도달하여 여기서 滯留하고 다시 확산하여 成層圈에 도달하면 紫外線에 의하여 光分解되어 鹽素가 放出되며 이 鹽素가 ozone 과 反應하여

또 다시 鹽素를 放出하는 連鎖的 反應을 한다고 한다. 이것을 CFC-11(CCl₃F)를 例로 說明하면 다음과 같다.



Cl은 O₃ 와 反應함과 동시에 Cl을 放出하므로, 이 Cl은 다시 O₃ 를 破壞하는 連鎖反應을 하여 大量의 ozone 을 破壞하게 된다. 表 1³⁾ 에는 ozone 破壞係數(ODP)를 나타냈으며, DDP는 CFC-11을 1로 하여 大氣壽命이나 鹽素原子의 數 등에 依해서 計算된다. 또 freon 의 大氣中에서의 壽命은 긴 것은 百年以上の 것도 있으므로(表 2⁴⁾ 參照) 大氣中으로의 freon 放出이 없다고 해도 원래의 ozone 狀態를 回復하려면 數十年이 소요된다고 한다. 成層圈 ozone 層과 地球와의 關係는 그림 1 과 같다.

表 1 freon 등의 ODP 와 GWP

화 학 물 질	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-141 b	0.10	0.029
HCFC-142 b	0.06	0.11
HCFC-225 ca	(0.01 ~ 0.04)	
HCFC-225 cb	(0.01 ~ 0.04)	
HFC-125	0	0.10
HFC-134 a	0	0.039
HFC-152 a	0	0.0091
CH ₃ CCl ₃	0.11	0.0074
CCl ₄	1.11	0.12
Halon-1211	3.0	
Halon-1301	10.0	0.8
Halon-2402	6.0	

주) ODP : ozone 破壞 係數
 : Ozone Depletion Potential
 GWP : 地球 溫暖化 係數
 : Global Warming Potential

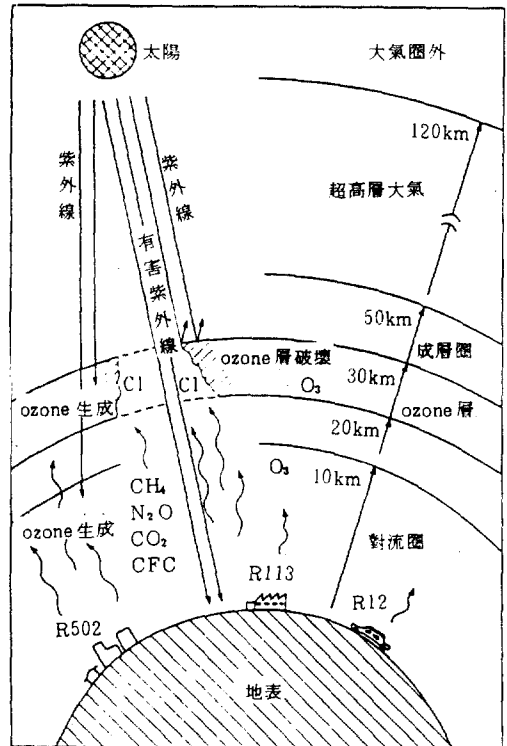


그림 1 成層圈, ozone 層과 地球의 關係

表 2 freon 등의 大氣壽命

化 學 物 質	大氣壽命(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 ₃ CCl ₃	8.3
CCl ₄	67.1
Halon-1211	12.9
Halon-1301	100.9

4. Freon 類 規制의 現況과 動向

1977 年에 freon 問題는 UNEP(國聯環境計劃) 등을 中心으로 國際적으로 檢討되어(20個國 締結), 1985 年에 “Ozone 層 保護를 위한 Vienna 條約”이 採擇되었다. 여기서는 적절한 措置의 實施, 研究나 規則의 實施 및 國際協力 등에 관한 內容을 담고 있다.

이 Vienna 條約에 따라 1989 年 9 月 Montreal 에서의 外交官會議에서 採擇된 것이 “Ozone 層을 破壞하는 物質에 관한 Montreal 議定書”이다(32 個國 署名). 同 議定書에서는 特定 freon 및 特定 halon 의 生産量 및 消費量의 規制, 非締結國과의 貿易制限 등이 정해졌다.

그 후 여러가지 科學的인 論議와 意見에 의해서 이 議定書에 따른 規制策으로는 成層圈 ozone 層의 破壞를 阻止하는데 매우 不充分하며 새로운 規制強化가 필요하다는 것이 강하게 認識되기에 이르렀다.

이러한 狀況下에서 1990 年 6 月末 Motreal 議定書 第 2 回 締約國會議가 開催되어 有機 halogen 化合物의 規制 強化策이 採擇되었다.

表 3 은 從來의 Montreal 議定書의 內容과 이번에 採擇된 새 規制強化策을 比較 表示한 것이다. 그리고 改定 議定書의 發效는 最低 20 個國의 批准을 條件으로 1992 年 1 月 1 日로 하되, 그 以前에 條件이 갖추어지지 못하는 경우는 條件 成立後 90 日째로 잡고 있다.

表 3 現行 및 改訂 Montreal 議定書에 의한 有機 Halogen 化合物의 規制內容

規制對象物質	現行 議定書의 規制內容	改訂 議定書의 規制內容
特定 CFC(a)	1989 年 7 月 1 日以後 1986 年比 100% 以下 1993 年 7 月 1 日以後 1986 年比 80% 以下 1998 年 7 月 1 日以後 1986 年比 50% 以下	1995 年 1 月 1 日以後 1986 年比 50% 以下 1997 年 1 月 1 日以後 1986 年比 15% 以下 2000 年 1 月 1 日以後 全廢
特定 Halon(b)	1992 年 1 月 1 日以後 1986 年比 100% 以下	1992 年 1 月 1 日以後 1986 年比 100% 以下 1995 年 1 月 1 日以後 1986 年比 50% 以下 2000 年 1 月 1 日以後 全廢(必要不可缺한 用途를 除外함)
그밖의 CFC	規制없음	1993 年 1 月 1 日以後 1989 年比 80% 以下 1997 年 1 月 1 日以後 1989 年比 15% 以下 2000 年 1 月 1 日以後 全廢
四鹽化炭素	規制없음	1995 年 1 月 1 日以後 1989 年比 15% 以下 2000 年 1 月 1 日以後 全廢
Methyl chloroform	規制없음	1993 年 1 月 1 日以後 1989 年比 100% 以下 1995 年 1 月 1 日以後 1989 年比 70% 以下 2000 年 1 月 1 日以後 1989 年比 30% 以下 2005 年 1 月 1 日以後 全廢

(a) CFC-11, 12, 112, 114, 115

(b) Halon-1211, 1301, 2402

表 3에 表示된 舊議定書와 新議定書의 큰 차이점은 從來에 規制의 對象이 되었던 特定 freon(CFC-11, 12, 113, 114, 115)과 特定 halon(1211, 1301, 2401)의 2000年 全廢를 定한 것과 從來의 規制 對象이 되지 않았던 그 밖의 CFC 및 四鹽化炭素(CCl₄), methyl chloroform(CH₃CCl₃)를 새로운 規制 對象物 質으로 포함시켜 이것들에 대해서도 장차 全廢하기로 定한 점이다.

이와 같은 規制 強化의 背景에 대해서는 다음과 같은 생각을 할 수 있다.

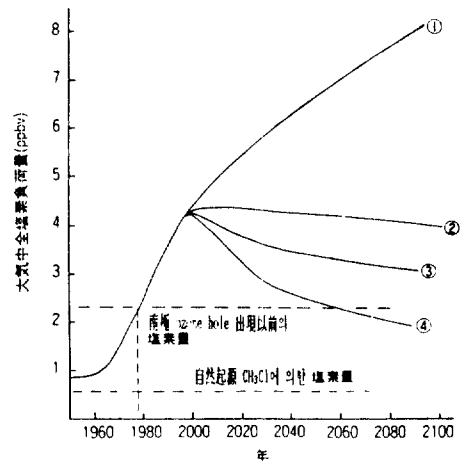
1) 1987年 時點에서의 一次元 model에 의한 各種 有機 halogen 化合物의 ozone 破壞에 대한 相對的 寄與率은 表 4⁵⁾와 같다. 이 表에 의하면 特定 freon으로서 規制 對象이 되고 있는 CFC-12, 11, 113에 이어서 四鹽化炭素類 및 methyl chloroform이 무시할 수 없는 寄與率을 갖는다는 것을 알 수 있다. 특히 methyl chloroform은 그 大氣壽命이 비교적 짧고 ozone 破壞係數(ODP)가 적은데도 불구하고 ozone 破壞의 寄與率을 무시할 수 없는 것은 그만큼 放出量이 크고 實際의 大氣中의 濃度가 높기 때문이다. 이와 같은 사실은 現在 이미 사용되고 있는 HCFC-22를 비롯하여 今後 사용될 것으로 기대되는 다른 HCFC 등의 freon 代替品에 대해서도 그 使用量이 急增할 경우에는 동일한 論理가 적용된다는 점에서 注意를 要한다.

表 4 一次元 model에 의한 各種 有機 halogen 化合物의 ozone 破壞에 대한 相對的 寄與

分 子 式	大 氣 壽命 (年)	相 對 ozone 破壞 寄與率 (%)	ozone 破壞 係數 (%)
CCl ₂ (CFC-11)	76.5	1.00	25.8
CCl ₂ F ₂ (CFC-12)	138.8	1.00	44.7
CCl ₂ FCClF ₂ (CFC-113)	91.7	0.78	11.7
CHClF ₂ (CFC-22)	22.0	0.05	0.4
CCl ₄ (四鹽化炭素)	67.1	1.06	7.6
CH ₃ CCl ₃ (methylchloroform)	8.3	0.10	5.1
CBrF ₃ (Halon-1301)	100.9	11.4	3.7
CBrClF ₂ (Halon-1211)	12.5	2.70	0.9

2) 그림 2는 各種 規制 시나리오에 따른 大氣中의 鹽素負荷量(ppbv)을 표시한 것이다. 現在 1990年 時點에서의 鹽素負荷量은 약 4 ppb에 달하며 이것을 南極 ozone hole 出現 以前의 1970年代 中盤 水準인 2ppb 가까이 낮추는 것이 成層圈 ozone 層 保護를 위한 有機 halogen 化合物의 規制 目標라야 한다고 생각된다. 이런 觀點에서 볼 때 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 四鹽化炭素 methyl chloroform의 規制는 당연한 것이며, 또 freon 代替品으로서의 HCFC에 대해서도 그 放出을 增加시키지 않도록 하는 것이 필요하다.

그러나 當面한 特定 freon의 規制強化를 一義의로 생각할 때 HCFC의 生産을 抑制한다는 것은 逆效果로 나타날 可能性이 높다. 따라서 이것들을 감안하여, Montreal 議定書 改



- ① 現行 Montreal 議定書에 따른 경우, HCFC-22는 年 7Gt/yr로 增加
- ② CFC 2000年 全廢, 四鹽化炭素, methyl chloroform 2000年 水準으로 凍結. HCFC-22는 年 7Gt/yr로 增加
- ③ CFC, 四鹽化炭素, methylchloroform 2000年 全廢, HCFC는 年 7Gt/yr로 增加
- ④ CFC, 四鹽化炭素, methylchloroform 2000年 全廢, HCFC는 2000年 水準으로 凍結

그림 2 各種 放出 시나리오에 따른 경우, 大氣中의 全鹽素 負荷量의 經年變化

正案에서는 HCFC 등을 過渡的 物質로 정하여 이것들에 대해서는

1) 부득이한 경우를 제외하고는 사용하지 않는다.

2) 排出을 가능한 限 抑制하기 위하여 密閉化나 回收, 再利用을 한다.

3) 2040 年까지(可能하다면 2020 年까지) 過渡的 物質에서 ozone 層을 破壞하지 않는 物質로 代替시키는 점에서 過渡的 物質의 使用量, ozone 破壞나 地球溫暖化에 대한 寄與 등에 대해 定期的으로 調査한다. 로 되어 있다.

5. CFC 代替物質의 開發

5.1 CFC의 特性 傾向

Freon 中에는 ozone을 破壞하는 것, 破壞의 정도가 낮은 것, 破壞하지 않는 것 등이 있다. Montreal 議定書에서 規制對象物質로 정하고 있는 것은 CFC 中에서 表3 中에 표시된 對象物質이 해당되며 冷凍과 관계되는 freon의 構造에 대해서 記述하기로 한다.

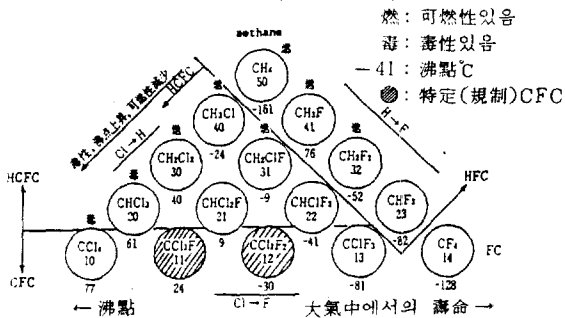


그림 3 methane系 CFC 分子構造圖式(R10 群)

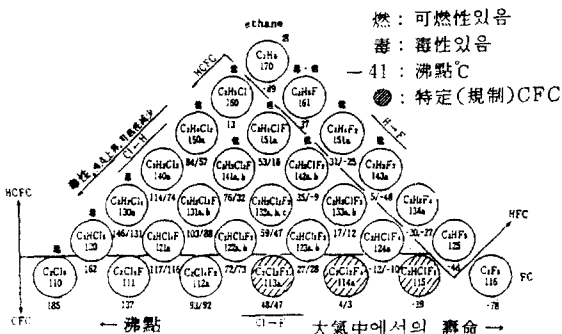


그림 4 ethane系 CFC 分子構造圖式(R100 群)

여기서는 보통 사용되고 있는 freon 中에서 methane(CH₄)의 誘導體인 R10 群과 ethane(C₂H₆)의 誘導體인 R100 群에 관해서 그림 3, 4로 說明하기로 한다.⁶⁾

그림 2의 R10 群에서는 CH₄를 頂點으로 하여 右下方에서는 H가 F로 置換되며 左下方에서는 H가 Cl로 置換된다.

水平方向에서는 水平方向(左→右)의 各段에서 Cl→F로 置換된다. 이러한 配列은 그림 3의 R100에서도 同一하다. 그림 2, 3에서 左傾斜方向의 一列은 methane, ethane을 除外하고는 HFC에 屬하며 마지막의 R14, R116은 H를 包含하지 않으므로 HFC가 아니라 FC가 된다. 最下段의 列은 FC를 除外하면 CFC에 속한다. FC, HFC와 CFC를 除外한 윗부분은 HCFC에 속한다.

溫室效果를 주는 freon의 全量은 炭酸가스로 換算하면 29億톤이 되며 炭酸가스의 경우는 100億톤이 되므로 이것에 비하면 freon은 약 30%의 影響이 있으므로 걱정어 된다. 그림에서 Cl이 包含되지 않는 HFC, FC層은 ozone 破壞에 대해서 無公害이다. 그러나 HFC의 上段에 있는 것 중에는 可燃性이 있는 것이 있으므로 注意를 要한다.

또 그림에는 毒性, 可燃性, 沸點 등을 표시해 두었으므로 代替 冷媒를 고려하는데 參考가 될 것이다.

CFC는 H를 包含하지 않으므로 安定的이며, 따라서 分解하지 않고 成層圈까지 도달하여여기서 紫外線에 의해 分解되어 Cl을 放出하므로 ozone 層을 破壞한다.

따라서 CFC 中에서 R-11, R-12, R-113, R-114, R-115가 規制物質이 되며 ozone 破壞係數는 表1를 參考하기 바란다.

한편 HCFC는 H를 包含하고 있으므로 分解하기 쉬우며, 成層圈에 도달하는 率이 적어서 ozone 破壞係數 ODP(Ozone Depleting Potential)는 CFC와 比較하면 작으며 R-22는 R-11의 1/20이 된다.

따라서 Helsinki 會議에서 美國은 R-22를 規制對象 freon의 代替冷媒로서 推薦하고 있지만 完全히 無害한 것이 아니기 때문에 아직

問題가 된다.

Freon의 溫室效果는 mol單位로 炭酸가스의 약 10,000倍나 된다고 한다.

5.2 代替 freon

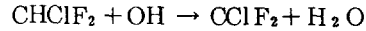
代替 freon의 探索에 대해서 바르게 解析한 論文이 McLinden 등⁷⁾에 의해 發表되었다. 그림 5는 freon을 구성하는 元素 H, Cl, F를 頂點으로 하는 三角形이며 그 構成比에 의한 特徵을 알 수 있다. 完全 halogen化된(H를 包含하지 않는다) freon은 安定되고 大氣壽命이 길며 ozone 破壞能力이 크다.

H를 包含하는 量이 增加하면 可燃性을 갖게 된다. H를 包含하는 chorocarbon은 毒性을 갖는다. 이상에서 代替 사용이 可能的 것은 그림의 白色部分에 限定되게 된다. 實際에 있어 代替를 위한 freon이 많이 거론되고 있지만 研究가 進展됨에 따라, 그 數는 줄어들고 있다.

現在 特定 freon의 代替物質로서 開發이 進行되고 있는 것은 表5의 HCFC-22와 같이 分子內에서 H原子를 包含한 hydrochlorofluoro carbon(HCFC) 및 鹽素原子를 包含하지 않는 hydro fluoro carbon(HFC)이다.

이들 物質은 分子內에서 H原子를 包含하고

있으므로, 이를테면



와 같이 對流圈에서 OH radical와 反應하여 消滅하기 때문에 成層圈에 대한 影響이 적은 것으로 생각되고 있다.

現在 開發中이거나 이미 市場 商品化 되고 있는 freon代替 物質은 表5와 같다.⁸⁾

Freon代替 物質의 商品化에 있어서 가장 크게 問題가 되는 것은 그 安定性이며 現在 世界 freon製造者들에 의해 毒性試驗(PAFT,

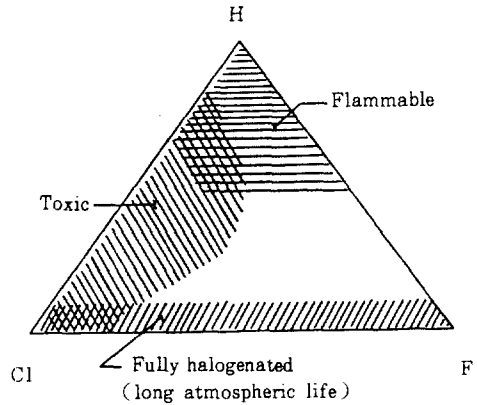


그림 5 總合적으로 표시한 CFC冷媒 諸特性

表 5 freon代替物質의 開發狀況

freon 代替 物質	化學 式	代替 對象 CFC	安全性 調査	開發狀況	
HCFC	22	CHClF ₂	CFC 12	*	商 品
	123	CHCl ₂ CF ₃	CFC 11, 113	PAFT I	△
	124	CHClFCF ₃	CFC 114	PAFT III	△
	141b	CH ₃ CCl ₂ F	CFC 11, 113	PAFT II	△
	142b	CH ₃ CClF ₂	CFC 12	*	商 品
	225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	CFC 113	PAFT IV	△
	225cb	CClF ₂ CF ₂ CClF	CFC 113	PAFT IV	△
HFC	125	CHF ₂ CF ₂	CFC 115	PAFT III	△
	134 a	CH ₂ FCF ₃	CFC 12	PAFT I	△
	152 a	CH ₃ CHF ₂	CFC 12	*	商 品
5 FP	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH	CFC 113	*	△	

* 既存化學物質, △ 開發中

Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing)이 國際的 協力下에 進行되고 있다.

表 5 中の PAFT I(HCFC 123, HFC 134a) 및 PAFT II(HCFC 141b)에 대해서는 이미 慢性毒性, 發癌性 試驗을 거쳐 開發이 促進되고 있다.

한편 PAFT III(HCFC 124, HFC 125), PAFT IV(HCFC 225 ca/cb)에 대해서는 一部 反復吸入毒性試驗 등이 開始되고 있지만, 대부분은 現在 아직도 試驗計劃이 檢討되고 있는 段階이다. 만일 開發이 순조롭게 進行되면 위에 말한 freon 代替 物質 中에서 HCFC 123, 141b 및 HFC 134a에 대해서는 1992~3年 경부터 사용될 것으로 예상된다.

결국 문제는 이들 HCFC의 使用量이 增加할 경우 大氣中の 鹽素 負荷量, 더 나아가서는 成層圈 ozone 層 破壞의 寄與가 어느 정도 더해지느냐에 있다.

위의 議論은 모두 CFC 代替 物質을 純粹 冷媒(單體)로서 생각한 것인데, 또 하나의 可能性으로서 非共沸混合冷媒(NARBs; Non-azeotropic refrigerant blends)가 있다.

過去 10 數年 以來 heat pump의 高性能化를 위한 作動流體로서 많은 NARBs가 提案·試驗에 들어 갔으며 熱物性研究도 상당히 進展되었다. 그러나 CFC 問題와의 關係에서 볼 때,

R22+R152a, R22+R142b, R22+R134a,
R22+R123, R23+R142b, R23+R134a,
R23+R123

등의 NARBs에 관심이 쏠리고 있는 것이 現實이다.

그리고 CFC 代替 物質의 熱物性 研究에 있어서는 CFC 代替 物質로서 주로 FC-134a 와 FC-123에 초점이 맞추어져 있으나, 이 두 物質이 지금까지 實用化와 製造方法이 確立되지 못하고 있는 이유 때문에 熱物性值에 관한 情報가 빈약한 실정이다. 그런데 이 分野에서 進一步하여 美國 NIST에서는 蒸氣壓, PVT 性質, 定壓比熱, 粘性係數, 熱傳導率에 관한 實測과 推算의 研究計劃이 進展되고 있고, 또 主

要 代替 物質製造社의 基礎研究에 대한 관심과 支援도 커서, 이미 Allied Signal社에서는 粘性係數, 熱傳導率 및 一部의 熱力學的 性質에 관한 實驗의 研究 成果를 公表하고 있다.^{9,10)} 끝으로 熱物性值 情報는 system 器機의 企劃-開發-設計-計劃-運轉-性能評價 등의 모든 段階에서 必要不可缺한 情報이며 보다 正確하고 信賴性있는 情報가 提供되어야 하기 때문에 이러한 意味에서 해당분야의 基礎研究의 理解와 支援이 必要함을 강조하는 바이다.

5.3 技術開發

2000年에 特定 freon이 全廢된다고 하면 적어도 그 이전에 代替冷媒의 使用이 可能한 狀態가 되어 있어야 한다.

Helsinki 會議에서 美國이 제안하고 있는 代替 冷媒는 HCFC 22, 123, 124, 141b, 142b, HFC 125, 134a, 143a, 152a이며, 이들의 앞으로의 代替適用性을 알아보면 다음과 같다.

(1) R-11은 주로 空調遠心冷凍機用 冷媒로 사용되어 왔지만, 이것의 代替冷媒로 HCFC 123, HCFC 141b가 考慮되고 있다. 그러나 毒性에 대해서는 完全하게 安全試驗이 끝나지 않은 狀態이다.

(2) R-12는 家庭用 冷蔵庫, car-cooler用 冷媒로 주로 사용되고 있으며 이것의 代替冷媒로서는 HFC 134a가 考慮되고 있다. 그러나 이것도 毒性, 親油性 問題에 있어 完全히 解決되었다는 報告는 없다.

(3) R-12, R-502는 輸送用冷凍 unit 및 冷凍, 冷蔵 unit用 冷媒로 사용되고 있지만 이것의 代替用으로서는 HFC 134a, HFC 125가 考慮되고 있다.

(4) R-22는 代替冷媒로서 앞으로도 使用되리라고 생각되지만 Kenya Nairobi 會議에서 ozone 破壞度 0.02 以上の 것을 規制物質에 包含시키려는 提案이 成案되려고 하였으나 결국 0.1 以上으로 결말이 났다. 그러나 아직 豫測이 不許한 狀態에 있다.

이것의 代用으로는 HFC-125, HFC-143a 정도이다. 끝으로 각종 冷媒의 特性을 정리하면 表 6¹¹⁾과 같다.

表 6 各種冷媒의 特性

冷媒番號	化學式	沸點	ODP	GHP	臨界溫度	臨界壓力	凍結點	毒性燃性
11	CClF ₃	23.8	1.0	0.4	198.0	44.0	-111.1	毒低燃無
12	CCl ₂ F ₂	-29.8	1.0	1.0	112.0	41.6	-157.8	毒低燃無
CFC-113	C ₂ Cl ₃ F ₃	47.6	0.8	0.3	28.8	38.6	-35	毒低燃無
				~0.8				
114	C ₂ Cl ₂ F ₄	3.6	1.0	0.5	145.0	32.6	-93.9	毒低燃無
				~1.5				
115	C ₂ ClF ₅	38.7	0.6	1.3	80.0	32.2	-106.1	毒低燃無
22	CClF ₂ H	-40.8	0.05	0.07	96.2	50.0	-160	燃無
123	C ₂ Cl ₂ F ₃ H	28.7	0.02	<0.1	1.8	39.4	-	毒低燃無
HCFC-124	C ₂ ClF ₄ H	-12.0	0.02		145.7	36.1	-	燃無
141b	C ₂ Cl ₂ FH ₃	32	0.1	<0.1	-	-	-	毒低燃有
142b	C ₂ ClF ₂ H ₃	-9.8	<0.05		137.1	42	-131.1	毒低燃有
125	C ₂ F ₅ H	-48.5	-		68	39.1	-	燃無
HFC-134a	C ₂ CF ₄ H ₂	-26.5	-	<0.3	102	41.5	-101	燃無
143a	C ₂ F ₃ H ₃	-47.61	-		73.1	38.4		燃有
152a	C ₂ F ₂ H ₄	-25	-		113.5	45.9		毒低燃協
R-717	NH ₃	-33	-		132.4	1145	-77.7	毒有燃有
R-502	R22/R115	-45.4	0.19		92.2	40.8	-160	毒低燃無

註) ODP(Ozone Depleting Potential)(ozone 破壞係數)

GHP(Green House Potential)(溫室效果係數)

沸點 °C 臨界溫度 °C 臨界壓力 kg/cm² 凍結點 °C

6. 맺음말

Freon이 그동안 文明發達에 多大한 貢獻을 한 物質이라는 것을 생각하면 이의 規制問題가 産業에 끼치는 影響에 대해서는 推測하기 어려울 정도이다. 그러나 成層圈 ozone 破壞를 둘러싼 最近의 動向은 더욱 엄격한 方向으로 向하고 있는 것이 分明하다. 즉 混合冷媒를 包含한 새 物質과 新冷媒의 合成研究를 爲해 全力投球해야 할 것이다. 이를 위해서는 化學品 製造業者, 合成化學, 有機化學의 專門研究者, 機器製造社側의 專門家와 行政擔當者간의 密接한 協力이 實現되어야 할 것으로 생각된다.

그리고 또 단지 ODP가 낮은 物質開發에 멈추지 말고 이들의 回收, 再利用, 密閉化 등의

利用方法을 可能케 하는 시스템 確立이 急先務라는 점도 아울러 銘心해야 한다.

參 考 文 獻

1. Chou, C.C., R.J. Milstein, W.S. Smith, H. Vera Ruiz, M.J. Molina and F.S., Rawland, J. Phys. Chem., Vol. 62, pp. 1, 1978.
2. Midgley, Jr., T and A.L. Henne, Ind. Eng. Chem., Vol. 22, pp. 542, 1930.
2. UNEP: Report of the Technology Review Panel. June 1989.
4. EPE: Future Concentrations of Stratospheric Chlorine and Bromine, by Hoffman, J.S. Gibbs, M.J., pp. 63, August 1988.

5. Hammitt, J.K. et al., "Future Emission Scenarios for Chemicals That May Deplete Stratospheric Ozone," *Nature*, Vol. 330, No. 6150, pp. 711-716, 1987.
6. Didion, A.D., 63-730, 852, 1988.
7. McLinden, M.O., Didion, D.A., "CFCs; Quest for Alternatives", *ASHRAE Journal*, December 1987.
8. 圓尾恵一, "特定フロン代替物質の開発と實用化動向", *公害と対策*, Vol. 26, No. 8, pp.17~23, 1990.
9. Shankland, I.R., R.S. Basu and D.P. Wilson, Paper presented at the IIR Conf. Purdue Univ., July 1988.
10. Wilson, D.P. and R.S. Basu, Paper presented at the ASHRAE Summer Meeting, Ottawa, June 1988.
11. ASHRAE, in *CFCs; Time of Transition*, 1989.