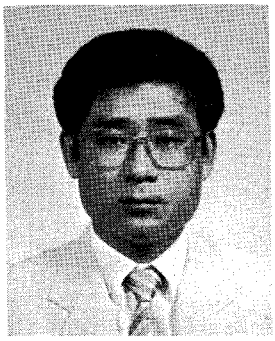
研究論文

프레온 代替物質의 開發動向



金 慶 浩
〈産業技術情報院 責任研究員〉

목 차

Ⅰ. 序 論
Ⅱ. 프레온 使用에 대한 國際的 規制動向
Ⅲ. 代替프레온의 開發現況
Ⅳ. 結 論
〈이번호에 전재〉

Ⅰ. 序 論

地球環境에 크나큰 위협을 주는 물질로서 클로즈업되고 있는 프레온이라는 化學物質은 이제 곧 地球上에서 영원히 사라져야 할 운명에 처해 있지만, 실은 지금까지 인류의 現代文明의 일익을 담당하는 중요한 역할을 수행해 왔다.

즉, 프레온은 금세기 産業隆盛의 숨은 공로자라고 말할 수 있다.

冷媒, 發泡劑, 洗淨劑, 에어로졸 噴射劑 등에 화학적으로 安全하고 安定한 물질로서 널리 이용되어 온 프레온은 대기중 수명이 길어 成層圈까지 도달해 紫外線의 照射에 의해 방출되는 염소원자의 觸媒的 反應으로 오존層을 分解·破壞한다는 우려가 있어 왔다. 또 對流圈에서는 溫室效果의 원인도 될 수 있음이 지적되고 있다. 이러한 오존층의 파괴와 溫室效果는 人類의 생존에도 관계되는 地球環境의 公害問題로서 현재 가장 중요한 위치를 점하고 있으며, 조속히 해결하지 않으면 안될 문제 중의 하나이다.

따라서 본고에서는 그간의 프레온 문제에 대한 國際的 規制 움직임과 프레온 代替物質의 開發動向에 대해 소개하고자 한다.

Ⅱ. 프레온 使用에 대한 國際的 規制動向

프레온에 의한 오존층 破壞에 대한 우려가 1974년 「Nature」誌에 발표선 이래, 그간 UNEP(유엔환경계획)를 중심으로 오존층 파괴에 대한 조사·검토와 아울러 오존층 保護를 위한 국제적인 노력이 진행되어 왔다. 그 결과 지구적 규모의 環境問題를 미연에 방지한다는 관점에서 1985년 3월 「오존층 保護를 위한 비엔나條約」이 채택되었고, 同條約에 기초해 1987년 9월에 프레온 등 特定物質의 구체적 규제내용을 정한 「오존층을 파괴하는 物質에 관한 몬트리올 議定書」가 채택되었다. 同 議定書는 관계 締約國들사이엔 1989년 7월1일부터 발효되어 가입국들은 의정서의 規

制物質에 대한 자국내의 연간 生産·消費量을 1986년 수준으로 동결하고, 규제일정에 따라 단계적으로 削減을 실시하고 있다.

이어서 1989년 5월의 「헬싱키 宣言」의 채택을 거쳐 1990년 6월 런던에서 개최된 몬트리올 議定書 제2회 체약국회의에서는 지금까지의 오존층 保護對策을 근본적으로 수정하는 획기적인 結論下에 2000년까지 特定프레온의 生産·使用의 全폐와 더불어 추가물질을 規制代償으로 하는 의정서 改正案이 채택되어 오존층 破壞物質에 대한 규제 스케줄이 더욱 강화되었다. 또 1991년 6월 나이로비에서 개최된 몬트리올 議定書 제3회 체약국회의에서는 1992년 5월 27일 이후부터 議定書 加入國에 대한 貿易規制를 실시하기로 결정한 바 있다.

한편 금년(1992년) 2월 3일 地平球 고위도 지역(북유럽, 북미)에서의 오존층 파괴가 생각했던 것보다 더욱 빨리 진행되고 있으며(CFC 分解 生成物인 ClO의 농도가 남극 오존홀내에서의 농도보다 높음), 북극에서도 오존홀 발생 가능성이 높다는 미항공우주국(NASA)의 硏究報告書가 공개됨에 따라 2월 11일 부시 美國 대통령은 CFC(현행 規制 프레온)의 생산을 1995년 말까지 중지할 것이라고 발표했으며, 독일은 95년 말까지 프레온의 生産·使用의 전면 중지결정(91년 5월)에 이어 금년 2월 12일 환경장관의 발표에 의하면 2년 앞당겨질 전망이다. 또 EC 12개 회원국들도 금년 2월 22일 포르투갈 환경장관회의에서 당초 97년 폐지일정을 앞당겨 93년 말까지 모든 CFC, 할론, 사염화탄소, 메틸클로로포름의 生産, 使用量을 85% 줄이고, 95년 말까지 이의 生産·使用의 전면 중단을 합의하고 3월 23일 브뤼셀 회의에서 이를 공식화했다.

금년 4월6일에서 4월15일까지 스위스 제네바에서 개최된 몬트리올 議定書 改正을 위한 예비회담에서는 미국, EC, 캐나다가 현행 規制物質(CFC, 할론, 사염화탄소, 메틸클로로포름)의 1996년 1월 1일 전폐일정에 동의했으며(단, 美國과 英國 등은 1996년 1월 新裝置에의 사용은 금하나 기존 裝置에의 서비스용으로 최소한 제한된 量은 2000년까지 CFC의 生産을 허용하고, 또 필수소요부분(미사일, 전투기, 인공위성, 잠수함, 원자력발전소, 화학공장, 항공기, 선박, 미술관, 박물관, 전자교환소 등)에서의 消火用으로 할론의 계속사용을 주장하고 있음), 스웨덴, 노르웨이, 스위스, 네덜란드, 독일은 이보다 앞선 1995년 1월 1일 全폐日程을 지지했다. 또 이 회의에서는 HCFC의 조기 폐지일정 明文化 및 Methyl Bromide의 규제물질에의 추가포함 여부에 대한 토의도 있었으나 이에 대해서는 7월8일~7일17일의 제네바 제7차 회의에서 재협의키로 했다.

현재 과도적 代替物質인 $HCFC_s$ (22, 141b, 142b 등)의 규제 및 폐지에 대해서는 美國은 2005년 이후는 새로운 裝置에의 사용은 금지하고 구裝置에의 사용은 2015년 까지 허용, 독일은 2000년까지 HCFC-22의 사용중지를 결정한 상태이다.

이러한 일련의 國際的 움직임과 함께 금년 11월 코펜하겐에서 개최예정인 몬트리올 議定書 제4회 체약국회의에서는 현행 오존층 破壞物質에 대한 규제 스케줄이 더욱 強化·修正될 전망인데, 현재로선 2000년 1월1일 전폐 스케줄이 1996년 1월1일(1994년 1월1일까지 86년 수준의 85% 삭감)로 앞당겨질 것이 확실시되고 있다. 따라서 세계 각국의 關聯產業界(카에어컨·냉장고의 冷媒分野, 精密機械·電子部品의 洗淨分野, 플라스틱 發抱分野, 에어로졸噴射劑分野)는 큰 영향을 받게 될 것이며, 조속히 無公害 프레온代替物의 개발이 요청되고 있는 것이다.

Ⅲ. 代替 프레온의 開發現況

1. 代替프레온의 要件

CFC의 代替品으로서 요구되는 物性은 그 應用分野에 따라 다르지만, 현재 CFC의 代替品으로서 공통으로 갖추어야 될 性質은 대략 다음과 같다.

① 環境影響이 작은 化合物일 것:앞에서 서

술한 바와 같이 오존층의 破壞와 溫室效果가 작은 化合物로서, 다른 환경문제를 유발하지 않는 化合物일 것이 요망된다.

② 物性이 종래의 CFC에 가까운 값을 나타낼 것: CFC는 弗素原子로부터 나오는 특이한 性質(無色·無臭, 熱的·化學的으로 安定, 不軟性, 低毒性, 斷熱成, 電氣絶緣性, 揮發聲, 親油性, 낮은 表面張力, 물보다 큰 比重 등)을 갖고 있다. 그 때문에 冷媒, 發泡劑(주로 단열재), 洗淨劑, 에어로졸 噴射劑 등에 이용되어 왔으므로 CFC에 근사한 物性을 나타내는 化合物이 우수한 代替物이 될 수 있다.

③ 合成이 용이하고 製造코스트가 저렴할 것

④ 無毒 또는 低毒性일 것: CFC에 유사한 物性을 나타내는 化合物로 하기 위해서는 특이한 性質의 근원인 弗素원자의 도입이 필요하게 되며, 또 地球環境에 주는 영향을 줄이기 위해서는 水素원자의 도입이 필요하다. 水素원자의 도입은 大氣中의 히드록시라디칼과의 反應性을 증대해 대기중에서의 分解를 촉진하여 壽命을 단축시킨다. 大氣壽命이 짧은 化合物은 成層圈에 도달하기 전에 分解하는 비율이 높으며, 대기중에 오래 존재하지도 않기 때문에 溫室效果도 작다.

위와 같은 생각에서 현재 몇 가지의 代替物候補가 거론되고 있으며, 그 중의 하나가 HFC(Hudro flalrocarbon)이다. 또 오존층의 破壞源인 鹽素원자를 함유하고 있지만 CFC보다 大氣壽命이 짧은 HCFC(Hudro chloro flaorocarbon)도 검토대상이 되고 있다.

2. 用途別 유망 代替프레온

현재 가장 有力한 代替品으로서 세계 주요 프레온 메이커가 공동으로 毒性試驗(PAFT)을 실시하고 있는 第 2 世代 프레온(HFC, HCFC)은 HCFC－123, HFC－134a, HCFC－141b, HCFC－124, HHFC－125, HCFC－225ca, HCFC－225cb이며, 이들 신규 代替프레온의 상업생산은 毒性試驗이 끝나는 93~94년 경 개시될 전망이다. 〈表 1〉은 規制

〈表 1〉 特定 프레온(규제대상 프레온)의 用度別 代替品

用途		特定 프레온	代替프레온	
大分類	小分類		新規 프레온	旣存 프레온
冷媒	카에어컨	CFC12	HFC134a HCFC22/HCFC152a /HCFC124	HCFC22
	電氣冷藏庫	CFC12	HFC134	HCFC22, R502 HCF22/HCFC142b
	터보冷凍機	CFC11, 114	HCFC123	
	其他冷凍機	CFC12	HFC134a	HCFC22, R502
發泡	軟質폴리우레탄	CFC11	HCFC123, HCFC141b	
	硬質폴리우레탄	CFC11	HCFC123, HCFC141b	
		CFC12,	HCFC134a,	HCFC22 / HCFC142b
	폴리스티렌	CFC12	HCFC124, HFC134a	HCFC22 / HCFC142b
에어로졸	人體用品	CFC11 / CFC12	HCFC123 / HFC134a	HCFC22 / HCFC142b
		CFC114 / CFC12	HCFC124 / HFC134a	
	醫藥用	CFC11 / CFC12	HCFC123 / HFC134a	HCFC22 / HCFC142b
洗淨	精密洗淨	CFC113	HCFC225ca HCFC225cb HCFC123/HCFC141b /메탄올, 5FP	

프레온과 新規 代替프레온을 用途別로 정리한 것이며, 아울러 과도적으로 사용할 수 있는 기존 프레온을 나타냈다. 현재 개발되고 있는 신규 프레온은 기존의 규제대상 프레온과 비교해, 拂点, 蒸氣壓 등 열역학적 성질은 비교적 유사하지만 기타의 物理·化學的 性質은 꽤 상이하다. 따라서 실제 적용에 있어서는 주변 裝置, 機畿, 部品材料의 개발도 병행되어야 한다. 〈表 2〉는 현재 세계 주요 프레온 메이커들의 代替프레온 개발현황을 요약한 것

〈表 2〉 주요 프레온 메이커들의 新規 代替 프레온 개발현황

〈Du Pont〉 : 미국

신 규 프 레 온	공 장 소 재 지	현 황 및 계 획(생산·투자규모)
HFC-32	Wilmington, Delaware, USA	시험공장착공(92. 6, 수천톤/년)
	Deepwater, New Jersey, USA	상업생산(92년 말)
HCFC-123	Chambers Works, New Jersey, USA	시험생산
	Maitland, Ontario, Canada	상업생산(91년)
HCFC-124	Corpus Christi, Texal, USA	시험생산(90년), 상업생산(93년, 2만2천5백톤/년)
	Deep Water, New Jersey, USA	상업생산(92년 중반)
	Dordrecht, Netherlands	검토중
	Chiba, Japan	검토중
HCFC-125	Deep Water, New Jersey, USA	상업생산(92년 중반)
HFC-134a	Ponca City, Okl ahoma, USA	시험생산
	Corpus Christi, Texas, USA	상업생산(90년말, 5천톤/년;93년말, 3만2천톤/년)
	Dordrecht, Netherkands	상업생산(94년 예정)
	Chiba, Japan	상업생산(92년 예정)
HCFC-141b	Chambers Works, New Jersey, USA	시험생산
	Montague, Michigan, USA	시험생산

〈Elf Atochem〉 :프랑스

신 규 프레온	공장 소재지	현황 및 계획 (생산·투자규모)
HFC-32	Pierre Benite, France	시험 생산
HCFC-125	Pierre Benite, France	시험생산
HFC-134a	Pierre Benite, France	상업 생산(92. 9. 9천톤/년)
	Calvert City, Kentucky, USA	상업 생산(93년, 착공, 95년 생산, 1만8천톤/년, 1천만 달러)
HCFC-141b	Pierre Benite, France	시험 생산(89. 1 만톤/년)
		상업 생산(92. 7, HCFC-142b 포함 4만톤/년)
	Calvert City, Kentucky, USA	상업 생산(92. 3, 5 만 톤/ 년)

〈ICI〉 영국

신규 프레온	공장 소재지	현황 및 계획 (생산·투자규모)
HFC-32	Widnes, Cheshire, UK	상 업 생 산(92 년, 680만 달러)
	Widnes, Cheshire, UK	시험생산
CFC-123	Widnes, Cheshire, UK	시험생산
HCF-134a	Runcorn, Cheshire, UK	상 업 생 산(90. 10, 수천톤/년)
	St. Gabriel, Louisiana, USA	상업생산(93년초, 1만톤/년)
	Mihara(히로시마북부), Japan	상업생산(93년, 5천톤/년, 8천8백만달러, Teijin과 50/50 합작)
CFC-141b	Widnes, Cheshire, UK	시험생산

〈Asahi Glass〉 일본

신규 프레온	공장 소재지	현황 및 계획 (생산·투자규모)
HCFC-123	Kashima, Japan	시험생산(800톤/년)
HCF-134a	Kashima, Japan	시험생산
HCFC-141b		시험생산
HCFC-225ca		시험생산
HCFC-225cb		시험생산

이다. 이들 메이커들은 新規 代替프레온의 개발외에도 단기적 對策으로서 프레온계의 共沸混合物 및 CFC－113에 알콜을 섞는 등 混合代替品도 활발히 개발하고 있다.

3. 주요 代替프레온의 開發現況

(1) HCFC－123 ($CHCl_2$ CF_3) CFC－11의 유력 代替品으로서 이미 상당 정도 量의 샘플이 공급되고 있는데, 주용도인 硬質 우레탄 폼의 발포제로서는 發泡性, 機械強盜의 저하가 보이고 있기 때문에 폴리머 자체의 改良도 연구되고 있다. 금후는 HCFC－141b와 混合 등을 포함한 혼합적인 發泡시스템의 개발이 기대되고 있다. 또 HCFC－123은 비교적 分子量이 크고, 沸点도 28.7℃이며 (CFC－11은 23,8℃), 현재 사용되는 CFC －11용 오일과 相用性이 있어 터보冷凍機의 冷媒로서도 유망하다. 그러나 작년 숫쥐에 대한 慢性毒性試驗에서 양성종기가 발생해 현재 HCFC－123을 개발하고 있거나 판매중인 각 프레온 메이커들은 금년 PAFT의 최종 결론이 나올 때까지 이의 生産계획이나 판매를 보류하고 있다.

(2) HFC－134a(CH_2FCF_3)

현재 가장 최적 媒體프레온으로 주목받고 있는 것이 HFC－134a이다. 이 化合物은 염소를 함유하지 않기 때문에 ODP(오존파괴계수)가 ○이며, 沸점이 －26℃로 규제대상 프레온인 CFC－12(沸点 : －30℃)와 유사하다. 따라서 CFC－12의 代替品으로서 특히 카에어컨용의 冷媒로서 기대되고 있으며, 이미 독일, 스웨덴, 日本(도요타, 닛산)서는 實用化되기 시작했다. 그런데 HFC－134a를 카

〈Allied-Signal〉

신 규 프레온	공장 소재지	현황 및 계획 (생산·투자규모)
HCFC-123		시험 생산
HCF-134a	Buffalo, New York, USA	시험 생산(89년)
	Baton Rouge, Louisiana, USA	상업생산(94년, 1만톤/년, 4천만달러)
CFC-141b	El Segundo, California, USA	상업생산(92. 2,9천1 백 톤/ 년)

에어컨용 冷媒로서 사용할 경우에 고무호스 및 실(seal)재료를 투과할 우려가 지적되고 있어, 현재 HFC－134a에 耐性이 있는 고무의 개발도 진행되고 있다. 또 HFC－134a와 相溶性이 있는 윤활유의 개발도 진행되고 있는데 경제적인 면에서 PAG油(폴리알킬렌글리콜)가 유리한 것으로 생각되고 있다. HFC－134a는 현재 HCFC－123과 함께 「PAFT－I」에서 毒性試驗이 진행되고 있고, 亞急城東性試驗까지는 문제가 없는 것으로 알려지고 있으며, 현재 실시되고 있는 慢性毒性試驗의 결과가 판명되는 92~93년 이후 본격 商業生産이 개시될 전망이다.

(3) HCFC－141b(CH_3 CCl_2F)

CFC－11의 대체품 후보이지만, 현재는 소량 샘플만 공급되고 있다. 주요 용도는 硬質 우레탄의 發泡劑이지만, 可燃性이기 때문에 HCFC－123과의 混合使用 등의 연구가 필요하다. 또 수 % 정도의 斷熱性能의 저하도 예상되기 때문에 HCFC－123과 같이 종합적인 發泡시스템의 개발이 필요하다. 毒性에 대해서는 「PAFT－Ⅱ」에서 연구진행되고 있고, 亞急性毒性試驗에까지는 문제가 없기 때문에 금후 慢性毒性試驗이 순조롭게 진행되면 평가결과가 판명되는 93~94년 이후 본격적 공급이 개시될 전망이다.

(4) HCFC－225ca, cb

CFC－113의 대체품으로서 Asahi Glass (일본)에 의해 세정제 분야에서 샘플공급이 개시되고 있다. 기본적 성능은 CFC－113과

같지만, 아크릴 樹脂를 溶解하기 때문에 클리닝 분야에서의 사용은 검토를 요한다. HCFC－225ca와 225cb는 모두 $C_3HCl_2F_5$의 組成으로 구성되는 異性體로서 수소원자의 존재가 對流圈에서의 분해를 촉진시켜 수명도 10년 이하로 成層圈 오존층파괴에 거의 무관하다고 생각되고 있다. 이들은 또 不然性이고 拂点은 HCFC－225ca가 51℃, 225cd가 56℃로 CFC－113(47. 6℃)과 비슷한 영역에 있고, 溶解力의 指標인 KB値도 각각 34, 30으로 균형된 세정력을 갖고 있다. 또 表面張力도 16 및 18dyne/cm로 프레온계 溶劑의 특징인 침투력도 충분하다. 密度 및 粘度에 대해서는 CFC－113과 비슷한 수준이다. 현재 「PAFT-IV」에서 長期安全性 試驗이 진행중이며, 평가결과는 94～95년에 있을 전망이다.

4. 第3世代프레온의 開發展望

장래의 代替品은 오존층은 파괴하지 않고(즉 分子중 염소원자를 함유않고) 溫室效果에도 영향을 주지 않는 代替物의 개발이 요구된다. 이러한 代替物을 총칭해 "제3세대프레온"이라 한다. 이에 대해 CFC는 제1세대프레온, HCFC 및 HFC는 제2세대프레온이라 한다. 현재 제3세대 프레온으로서 가능성 있는 化合物群으로서 생각되고 있는 것은 다음과 같다.

① 온실효과가 작은 HFC
② 含弗素 에테르
③ 含弗素 알콜(例, SFP)
④ 窒素함유 弗素화합물
⑤ 硫黃함유 弗素화합물
⑥ 硅素함유 弗素화합물
⑦ 기타 : 含弗素 알겐, 含弗素방향 즉 化合物群 등.

제1세대, 2세대, 3세대 프레온의 構成元素들을 비교하면 〈表 3〉과 같다. 제3세대 프레온은 地球環境을 지키기 위한 꿈의 無公害 代替物이며, 이의 개발은 이제 막 시작한 단계로 금후의 硏究開發이 기대되고 있다.

〈表 3〉 프레온과 그 代替物의 構成요素의 推移

프레온의 世代	구 성 요 소	
第一世代	C F Cl	CFC
第二世代	C F Cl H	HCFC
	C F － H	HFC
第三世代	C F － H	HFC (溫室效果)
	C F － H O	檢討中
	C F － H N	檢討中
	C F － H S	檢討中
	C F － H Si	檢討中

Ⅳ. 結　論

이상에서 프레온을 둘러싼 國際的 規制強化 움직임과 각 有望 代替프레온의 개발현황에 대해 서술했다. 國內에서도 이에 대응해 91년에 「오존층保護를 위한 特定物質의 製造規制 등에 관한 法律」 및 同法의 施行令을 제정·공포하고, 금년 2월 27일 몬트리올 議定書에 가입함으로써 未加入國에 대한 貿易規制를 피할 수 있게 되었다. 최근 정부는 당초 의정서상 先進國 特例條項(최대사용한도 1.5kg/인, 전폐스케줄은 선진국과 동일)에 가입하려던 방침을 바꿔 國內産業의 피해를 최소화하기 위해 開發途上國 條項의 적용을 받기로 하고 이를 8월 27일자로 UNEP 사무국에 통보했다. 이에 따라 우리나라는 93년까지 국민1인당 연간 프레온 使用量을 91년까지 현재의 사용량인 0.8kg/인에서 0.3kg/인 이하로 대폭 감축하여야 하며, 대신 이 限度내에서 향후 10년간(2003년까지) 프레온을 계속 사용할 수 있게 되었다.

따라서 이러한 프레온 使用量의 대폭 감축은 국내 관련업계에 당분간 큰 영향을 미치게 될 것이므로, 代替프레온의 개발이 그 어느 때보다 절실한 실정에 와있다. 정부(상공부, 과기처)는 91년 11월 KIST의 CFC代替技術 센터를 중심으로 울산화학, 한국종합화학과 공동으로 CFC 代替物質 開發및 回收·利用技術 등에 관한 장기 연구개발계획을 세우고,

〈57p에 계속〉