

신냉매 개발 동향

Worldwide trends of alternative refrigerants

정 동 수
D. S. Jung
인하대학교 기계공학과



- 1959년생
- 대체냉매 개발, 냉동 및 공조기 실험, 이상열전달, 사이클 해석 분야에 관심을 가지고 있다.

1. 머리말

CFC는 지극히 안정된 물질이기 때문에 대기로 방출되어도 대기권에서는 분해되지 않고 공기와 잘 혼합되어 전 지구상에 골고루 분포되어 있다. 성층권으로 확산되어 거기에서 자외선에 의하여 분해되고 오존과 반응한다. 오존층 붕괴 현상은 국지적인 현상이 아니고 전 지구적인 현상이므로 각종 산업이 발달한 북반구에서 많은 양의 CFC를 방출하더라도 성층권의 오존은 남극, 북극 할 것 없이 전세계적으로 파괴된다. 오존층이 파괴되면 강력한 유해 자외선이 여과되지 않고 지표에 도달하게 되어 피부암, 백내장, 면역기능약화 등을 유발시켜 인간의 건강을 해치고 기후 변화를 일으켜 궁극적으로 지구 생태계를 위협한다.

오존층 보호문제가 전 세계적인 환경문제를 인식한 선진국들은 1987년에 UNEP 주관 하에 오존층을 보호하기 위한 몬트리얼 의정서를 제정했고, 이에 가입하지 않은 나라에 대한 강력한 무역규제조치가 뒤따르게 되었다. 몬트리얼 의정서는 CFC, HCFC, HBFC, Halon, CH_3CCl_3 , CCl_4 , CH_3Br 등과 같은 오존층 파괴물질의 생산과 사용을 금지시켜 궁극적으로는 오존층을 원래

의 상태로 되돌리려는 것을 목적으로 하고 있다.

그러나 오존층의 파괴가 예상보다 더 심각하게 진행되고, 최초의 가입국회의에서 결정된 규제 내용으로는 오존층의 회복이 어렵다는 평가소위원회 보고에 따라서 1990년에 보다 강력한 규제조치를 담은 런던 개정서가 의결되었다. 그 이후에도 규제 내용과 일정이 계속해서 강화되고 가속화되어 1992년 코펜하겐에서 열린 제4차 의정서 가입국회의에서 Halon은 1994년에, CH_3Br 은 1995년에, 그리고 CFC, HBFC, CH_3CCl_3 , CCl_4 는 1996년에 전폐하도록 정하는 한편, 그동안 경과 물질로서 규정한 HCFC도 규제물질로 규정하고 삭감일정을 정하였다. 또한 1994년 열린 방콕 가입국회의에서는 HCFC 폐기일정을 가속화할 것을 결의하였으며, 1995년 비엔나에서 열린 가입국 회의에서는 HCFC의 규제에 관한 가속일정과 내용을 개정하였다.

HCFC에 대한 규제강화는 1995년 3월에 나온 UNEP의 “기술 및 경제 평가 패널”(TEAP) 보고서가 HCFC의 완전폐기가 기술적(경제적인 것은 아님)으로는 2015년까지 가능하다고 보고하면서 부터 시작되었다. TEAP의 보고에 의하면, 선진국 ‘HCFC 생산 cap’을 3.1%에서 2.5%로 줄이고 규제 일정을 2030년에서 2015년으로

앞당길 경우에는 성층권내 염소에 대한 총괄 효과가 매우 클것으로 예측되었다. 이 보고서가 나온 이래 HCFC의 규제일정과 '오존붕괴지수(ODP) cap'을 규제하려는 움직임이 일어나고 있으며, 이미 유럽의 여러 국가들은 독자적으로 좀 더 강력한 규제 일정을 정하여 시행하고 있다.

더욱이 1995년 12월 비엔나에서 열린 몬트리얼 의정서 제7차 가입국회의에서는 HCFC의 삭감을 가속화하기 위하여 선진국에 대한 HCFC의 전폐일정은 2020년으로 앞당기고 소비기준량은 1989년 CFC 소비량의 2.8%에 1989년 HCFC 소비량을 합한 것으로 정하였다. 또한 개발도상국에 대해서는 2015년의 HCFC 소비량을 기준으로 2016년부터 생산량은 동결하여 2040년에 전폐하도록 정하였으며, 2000년에 오존층 동향을 분석한 후 일정을 재검토하도록 하였다.

우리 나라도 국제적 환경보호에 동참하기 위해 1991년에 '오존층 보호를 위한 특정물질의 제조 규제 등에 관한 법률'을 제정하여 1992년부터 시행하고 있다. 현재 우리 나라는 본 의정서, 런던 개정의정서, 코펜하겐 개정의정서 가입국이고 개발도상국으로 분류되어 있기 때문에 CFC는 2005년 12월 31일까지 그리고 Halon은 2003년 12월 31일까지 전폐하여야만 한다.

본 고에서는 거대한 산업사회에서 많은 사람들의 쾌적한 생활을 영위하기 위해 사용하고 있는 가정용 냉장고, 자동차 에어컨, 농축산물의 저온 저장, 가공식품의 저온 저장 및 유통, 산업용 냉동, 에어컨 및 공기 냉방용 히트펌프 등에 쓰이는 CFC 및 HCFC 냉매의 대체물질의 개발동향에 관하여 간략하게 다루고자 한다.

2. 냉매로서의 요구사항

중기 압축식 냉동 시스템의 냉매는 효율적이고 신뢰할만한 기계 시스템을 유지하기 위해 여러가지 요구사항들을 만족시켜야만 하며, 이러한 요구사항들은 표 1과 같이 요약된다. 냉매로서 갖추어야할 가장 중요한 특성은 냉동시스템 내에서의 화학적 안정성이다. 만일 냉매가 분해되거나

표 1 냉매가 갖추어야할 특성들

필수 사항	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 안정성 - 안전성(불연성, 무독성, 환경적 무해성) - 열역학적 특성
기계 장치의 신뢰성을 위한 요구 사항	<ul style="list-style-type: none"> - 윤활유의 용해성 - 재료와의 호환성 - 수분 함유량이 작을 것 - 전달 특성들 - 높은 전기 절연 내력
현장에서 이용하기 위한 요구 사항	<ul style="list-style-type: none"> - 누출감지가 쉬울 것 - 재생이 가능할 것 - 조작성이 쉬울 것 - 재충전이 가능할 것 - 값이 싸질 것

다른 물질과 반응해서 다른 작동 특성을 갖는 화학물질을 형성한다면, 다른 모든 특성들은 쓸모 없는 것이 되고 만다. 대부분의 CFC들은 화학적 안정성이 너무 높기 때문에 대기 중에 유출되면 대류권에서 분해되지 않고 오랜 기간 본래의 상태를 유지하다가 성층권에 도달하여 오존층과 반응하게된다. 부분적으로 약간의 수소를 포함하고 있는 HCFC들은 거의 대부분의 냉동 시스템 내에서 안정된 상태를 유지하며, 그 안에 포함된 수소원자들 때문에 대기 중에서의 수명이 훨씬 더 짧으므로 성층권에 도달하는 양이 작고 따라서 오존층 붕괴 정도로 CFC들에 비하면 매우 작다.

CFC 및 HCFC 냉매들이 개발된 이유는 폭발성과 독성이 있는 냉매의 사용을 최소화하기 위해서였다. 그 결과로, 냉동 및 공조 산업계는 오늘날 우리사회에서 가장 안전한 제품들을 생산할 수 있게 되었다.

1928년, CFC를 개발한 밋즐리는 단지 8개의 원소들만이 냉매를 만들기 위한 원자들로 사용된다는 것을 보여주었다(표 2 참조). 모든 다른 원소들은, 관심의 대상이 되는 온도와 압력 범위 내에서 그들을 결합해서 어떤 물질들을 만들 때, 고체를 형성하거나 유독성이 있고 불안한 물질들

표 2 밧즐리의 원소들

탄	수	수	수
질	소	불	소
산	소	염	소*
황		브	롬*

(주) *UN은 염소와 브롬의 사용금지에 대해 동의하고 있다.

형성한다. 1987년에 미국 표준연구소(NIST)에서는 냉매로서의 가능성을 조사하고자 800여종의 산업용 작동매체들의 자료를 정리했으며, 그 결과 실제로 밧즐리의 결론에서 벗어나는 화학물질이 없음을 증명했다. 그러나 현재는 오존층 붕괴 문제로 인해 8개의 원소들 중에 염소와 브롬의 사용이 금지되고 있다. 황은 유독성 때문에 바람직한 물질을 형성하지 못하고, 수소와 산소는 가연성 때문에 단지 일부만이 사용될 수 있음을 고려해 볼 때, 열역학적 관점에서 냉매들을 고려하기 전에 대체냉매로 생각해 볼 수 있는 분자결합이 거의 없다는 것을 알 수 있다.

환경문제를 염두에 두고 열역학적 관점에서 가장 중요하게 다루어야 할 인자는 효율 혹은 냉동용어로는 냉동기의 성적계수(COP)이다. 냉동기는 크게 두 가지 방법으로 지구 온난화에 기여하고 있다. 첫째로는 이런 장치에 사용되는 냉매 자체가 온실효과가스라는 사실에서 비롯된다. 비록 냉동기의 냉매들이 반복적으로 봉합된 장치 내에서 사용되긴 하지만, 장치들의 제작 및 가동기간에 냉매의 일부가 대기로 빠져나갈 수 있는 가능성이 있다. 일단 냉매가 방출되면 지구온난화에 영향을 미치게 된다. 냉동 및 공기조화 업계에서는 이것을 직접효과라 칭한다. 이러한 효과는 얼마나 많은 냉매가 방출됐는가 그리고 냉매의 온실효과정도를 가늠하는 냉매의 지구온난화지수(GWP)가 얼마나 되는가에 따라 크게 달라진다.

두 번째로 냉동기 사용이 온실효과에 영향을 미치는 것은 이같은 장치를 가동하기 위한 전력 생산과 관계가 있다. 대부분의 냉동기는 전기로 가동되고, 이 전기는 석탄과 석유 그리고, 천연

가스 등의 화석연료를 연소시킴으로 생산된다. 이같은 연소 과정은 필연적으로 이산화탄소를 발생시키게 되고 결국 그 이산화탄소는 대기로 방출되는데, 이것은 지구 온난화의 간접효과로 알려져 있다. 이 간접효과는 전력 생산장치의 효율과 전력 생산 방법 그리고 전력을 필요한 장소로 보내는 방법에 따라 크게 달라진다.

위의 두가지 효과를 합산함으로써 냉동기에 적용되는 총상당 온난효과(total equivalent warming impact, TEWI)를 계산할 수 있다. 최근의 연구 결과들은 냉동기에 의한 온난화 효과 중 95% 이상과 간접효과임을 보여주고 있다.

가장 극단적인 예는 CFC-11을 사용하는 전기 구동식 칠러를 이중 효율 흡수식 시스템으로 전환하는 경우에 잘 드러난다. 흡수식 시스템의 작동유체는 오존층 붕괴를 일으키지 않지만, 실제로는 효율의 감소로 인해 장치가 작동되는 동안 흡수식 시스템이 지구 환경에 더 위험하다. 그러므로 대체냉매 선정시 경제성뿐만 아니라 환경적 이유로 인해 냉매나 시스템의 효율을 고려하는 것이 매우 중요하다.

3. 기존의 냉매와 선진국의 대체동향

전통적으로 자동차의 에어컨에는 CFC-12가 냉매로 사용되어왔으나, 현재 신규 자동차에는 전적으로 HFC-134a가 사용되고 있고 기존의 자동차의 공조기를 수리하거나 개조하는 데에는 HFC-134a와 삼원 혼합냉매인 HCFC-22/HCFC-124/HFC-152a 등이 사용되고 있다. 이미 일본, 유럽, 미국의 자동차 제조회사에서는 HFC-134a를 사용하는 에어컨을 장착한 모델을 개발하여 1991년부터 판매하고 있고, 우리나라의 경우에도 현재 새로 제조되는 차들은 대부분 HFC-134a에어컨을 장착하고 있다. HFC-134a를 사용할 때 응축기에서의 방열량이 15~20% 정도 상승하는 문제는 'serpentine type 응축기'에서 'parallel type 응축기'로 바꾸어 해결했으며, 윤활유도 종전의 mineral oil에서 PAG(polyalkylene glycol) oil로 교체했다. 선진국에서는 대기 중에 CFC를 방출하는 것이 법으로 금지되어

있기 때문에 기존의 자동차 에어컨을 서비스할 때 CFC는 회수, 재생하여 사용하고 있으며, 부족분에 대해서는 HFC-134a로 채우거나 HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124 등의 혼합냉매로 바꾸는 방법을 채택하고 있으나 두 가지 다 나름대로의 어려움을 안고 있다. 미국에서는 현재 가연성 냉매를 자동차 냉매로서 사용하지 못하도록 법으로 금지하고 있으므로, 가연성 냉매가 고려되지 않고 있다. 하지만, 유럽에서는 하이드로카본(예를 들어 프로판 가스)을 자동차 에어컨에 적용하기 위한 기술 개발을 하고 있으며, 이산화탄소를 사용하는 초임계 사이클 개발도 진행하고 있다.

1990년 통계를 보면 가정용 전기냉장고는 전세계적으로 약 5,633만대가 팔리고 있으며, 거의가 CFC-12를 사용하는 중기압축식 냉장고이다. 냉장고 한 대에 사용되는 CFC-12의 양은 평균 169g 정도이므로, 전세계적으로 일년에 약 10,000톤의 CFC-12가 가정용 냉장/냉동고의 냉매로 사용되어 왔다. 미국, 일본, 유럽 등의 선진국들은 대체 냉매로서 HFC-134a를 채택하여 이에 대한 응용연구를 진행해 왔으며, 성적 계수가 조금 떨어지고 냉동능력이 약 10% 정도 감소하는 문제는 압축기 용량과 열교환기 효율을 향상시켜 해결하고 있고, 유탄유로는 에스터 냉동유를 채택하였다.

유럽의 많은 냉장고 제조 회사들은 국제적 환경단체인 그린 피스(green peace)와 연합하여 프로판과 부탄 같은 탄화수소를 대체냉매로 사용하여 성능이 우수한 제품을 판매하고 있다. 또한 최근에는 HFC-134a와 isobutane(R600a)의 공비혼합물(80%R134a/20%R600a, 대기압하에서의 비등점 = -33.35°C)을 사용하는 연구도 진행 중에 있으며 HFC-152a와 CF₃의 공비혼합냉매에 관한 연구도 진행 중에 있다.

상업용 냉장고로는 일체완비형 독립설비, 원격 공급되는 display case, 사람이 서서 드나들 수 있을 정도로 큰 대형냉동창고 등이 있고, 그 용량은 1kW 미만에서부터 수백 kW까지 상당히 넓게 분포되어 있다. 전세계적으로 상업용 냉동/냉장 시스템에서는 CFC-12(79%), HCFC-22

(2%), R502(19%) 그리고 적은 양이긴 하지만 CFC-13, R502, Halon-1301, PFC-14 등이 사용되어 왔다. 신선한 과일이나 야채는 종류에 따라 0°C 에서 13°C 정도의 공기를 필요로 하고, 신선한 고기나 우유제품 등은 -2°C ~ 2°C 의 중간 온도를, 그리고 냉동고기나 아이스크림, 냉동식품 등은 -18°C ~ -32°C 의 저온을 필요로 한다. 현재까지 중/고온용에는 CFC-12가 사용되어 왔으며, HCFC-22는 증발기의 온도가 -35°C 까지의 저온용으로 그리고 R-502는 -42°C 까지의 저온용으로 사용되어 왔고, CFC-13, R-502, PFC-14, Halon-1301 등은 초저온용 이단 cascade 시스템에 사용되었다. CFC-12의 대체 냉매로 주목받고 있는 것들에는 HCFC-22, HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea, NH₃, 등이 있으며, R-502의 대체냉매로 주목되고 있는 것들은 HCFC-22, HFC-125/HFC-143a, HFC-32/HFC-125/HFC-143a. HFC-125/HFC-143a/HFC-134a 등이 있다. 기존의 냉동기에는 CFC-12의 대체물로 HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124(Du Point사의 SUVA MP 39)를 사용하고 있고, R-502의 대체물로는 HCFC-22/HFC-125/Propane(Du Pont사의 SUVA MP 80), 또는 HCFC-22/FC-218/Propane(Rhone-Poulenc사의 R-69S)을 사용하고 있다.

냉동창고와 식품가공 분야에는 상온의 음식물을 냉각시키는 것, 상온 이하의 온도에서 음식을 보관하는 것, 음식물을 가공하거나 저장하는 것 또는 유가공식품을 냉동하는 것 등이 포함된다. 1990년도 통계를 보면 전 세계적으로 냉동식품은 2,400만톤 이상이 되며 그 중 절반 이상이 미국에서 소비되고 있는 것으로 나타났다. 반면에 냉장 식품의 양은 냉동식품의 약 10배 이상이 되는 것으로 추정되어 냉동창고와 식품가공 분야의 시장규모는 연간 약 50~100억 달러에 이르는 것으로 추산된다.

현재 대규모 냉동 창고에는 대개 암모니아가 쓰이고 있다. 미국에서는 냉동창고의 약 81%가 암모니아를 사용하며 10%가 CFC-12와 R-502 그리고 나머지 10%가 HCFC-22를 사용하고

있다. 독일에서는 1987년 현재 약 63%가 암모니아를, 30%가 HCFC-22를, 그리고 약 7%가 CFC를 사용하고 있으며, 북유럽 국가나 동유럽 그리고 대부분의 개발도상국도 이와 비슷한 추세이다. 그러나 일본, 중동, 프랑스 등은 CFC나 HCFC-22를 주로 사용하고 있다. 이 분야에서 단기적으로 사용될 수 있는 대체 시스템 혹은 대체냉매로는 암모니아 암축냉동과 HCFC-22를 들 수 있다. 그러나 HCFC-22는 경과물질로 간주되어 있으므로, 1996년에는 우선적으로 CFC 시장의 약 1/3이 암모니아로 대체될 것으로 예상되고 있으며, HCFC-22가 규제를 받기 시작하는 시점부터는 암모니아가 이 분야의 주냉매로 자리를 굳히게 될 것으로 예상되고 있다. 장기적으로 볼 때, CFC-12의 대체물질로는 HFC-134a와 탄화수소계열의 대체냉매가, 그리고 R-502의 대체물질로는 HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a 등을 혼합한 혼합냉매가 개발되어 사용될 것으로 추정된다.

공조기(혹은 heat pump)의 용량은 2kW에서 420kW까지 다양하며, 작은 방부터 커다란 전시회장의 냉방, 조습, 난방을 하는데 사용된다. 현재 냉매로는 HCFC-22가 독점적으로 쓰이고 있다. 문화 수준의 향상으로 인해 에어컨의 수요는 날로 늘어가고 있고, 1990년도에만 전세계적으로 약 830만 대의 에어컨이 팔렸다. 에어컨에는 평균적으로 0.6~1.0kg의 HCFC-22가 사용되는 것으로 추정된다. HCFC-22를 대체할 유력한 후보로는 HFC-134a, HFC-32/HFC-125, HFC-32/HFC-125/HFC-134a 등이 있다. 또한 암모니아 lithium bromide를 이용한 흡수식 냉동시스템도 HCFC-22를 사용하는 증기 압축식 시스템을 대체할 수 있으며 이에 대한 연구도 활발히 진행 중에 있다. 대체물질로는 대부분의 용도에서 HFC-134a, HFC-32/HFC-125, HFC-32/HFC-134a, HFC-125/HFC-143a, HFC-125/HFC-143a/HFC-134a 등이 주목을 받고 있다.

4. 비-오존층 붕괴 혼합냉매의 개발

우리가 대개 알고 있듯이, 지금까지 매우 중요

하게 사용되어 왔던 CFC들(R11, R12)의 제거로 인해 생긴 공백을 메우려는 냉동/공조산업계의 주된 연구방향은 오존층 붕괴능력이 매우 낮거나 없는 단일 성분 냉매들(R123, R134a)을 개발하려는 것이었다. 우리가 대체하려는 CFC들과 비교해 보았을 때, 이런 대체냉매들은 비슷한 증기압력 및 온도를 가지므로 매우 매력적으로 보였다. 그러나 높은 증기압을 갖고 있는 냉매들, 즉 HCFC-22와 CFC-502에 대한 단일 성분의 대체냉매는 지금까지 발견되지 않았다. 이런 결과로 인해, 냉동/공조산업계는 냉매들이 대체되었을 때 기존의 CFC들보다 열역학적 성능이 크거나 최소한 비슷한 작동유체를 공급하려는 시도의 일환으로, 단기적으로는 HCFC계통의 혼합냉매들(표 3 참조)과 장기적으로는 HFC계통의 혼합냉매들(표 4 참조)을 선정하기 위하여 집중적인 노력을 기울여 왔다.

현존하는 장비를 개조하는 경우에는, 대체물질들이 기존의 CFC들이 내주었던 것과 비슷한 냉동능력을 내주는 것이 가장 중요하다. 냉동능력은 무엇보다도 압축기 흡입부에서의 밀도의 함수이며, 따라서 혼합냉매가 사용될 경우에는 그 성분비가 같은 증발기 온도에서 이전에 사용되었던 CFC들과 유사한 포화압력을 내도록 조절되어야만 한다. 그러나 이렇게 조절된 성분비를 갖는 혼합냉매들은 예상보다 낮은 효율을 갖을지도 모른다. 특히 가연성이 있는 물질들(HFC-152a, HFC-32, HFC-143a, HCFC-142b, HC-290, HC-600a등)은 가장 엄격한 "분리"(fractionation) 조건하에서도 혼합냉매 전체가 가연성을 띠지 않도록 그 양이 제한되어야만 한다.

미네랄 혹은 알킬벤젠 윤활유와의 호환성 같은 다른 인자들 역시 혼합냉매의 결정에 많은 제한을 가한다. 바로 이런 이유로 인해서 냉매의 변천과정 동안에 HCFC들의 사용이 필요하다는 의견이 계속 대두되었다(표 3 참조). HCFC내에 있는 염소는, 비록 소량임에도 불구하고, 우리가 신뢰감을 갖고 기존의 윤활유를 쓸 수 있도록 해주며, 시스템에 남아있는 예전의 기름을 완전히 제거해야 한다거나 혹은 합성된 윤활유와의 혼합에 의한 나쁜 영향이 생긴다거나 하는 염려를 불

표 3 HCFC를 포함하는 과도기적 대체냉매

ASHRAE No. (rating)	composition (weight%)		temp.glide(°C) @ atm. press.	replacement for	brand name
401 A (A1/A1)	R-22/152a/124	(53/13/34)	4.9	CFC-12	MP 39
401 B (A1/A1)		(61/11/28)	4.6	CFC-12	MP 66
401 C (A1/A1)		(33/15/52)	4.7	CFC-12	MP 52
402 A (A1/A1)	R-125/290/22	(60/2/38)	0.9	CFC-502	HP 80
402 B (A1/A1)		(38/2/60)	1.0	CFC-502	HP 81
403 A (A1/A1)	R-290/22/218	(5/75/20)	2.5	CFC-502	ISCEON 698
403 B (A1/A1)		(5/56/39)	0.9	CFC-502	ISCEON 69L
*405 A (A1/A1)	R-22/152a/142b/C318	(45/7/5.5/42.5)	5.6	CFC-12	G2015
*406 A (A1/A2)	R-22/600a/142b	(55/4/41)	9.9	CFC-12	GHG
	R-22/124/142b	(60/25/15)	7.9	CFC-12	FX 56
	R-125/143a/22	(7/46/47)	0.5	CFC-502	FX 10

표 4 염소를 포함하지 않는 장기적 HFC 대체물

ASHRAE No. (rating)	composition (weight%)		temp.glide(°C) @ atm. press.	replacement for	brand name**
404 A (A1/A1)	R-125/143a/134a	(44/52/4)	0.8	CFC-502	HP 62, FX 70
*407 A (A1/A1)	R-32/125/134a	(20/40/40)	6.4	CFC-502	KLEA 60
*407 B (A1/A1)		(10/70/20)	4.1	CFC-12, CFC-502	KLEA 61
407C(A1/A1)		(23/25/52)	7.1	HCFC-22	AC 9000, KLEA 66
		(30/10/60)	7.4	HCFC-22	
	R-32/125/143a	(10/45/45)	0.5	CFC-502	FX 40
	R-32/134a	(30/70)	7.4	HCFC-22	
*507 (A1)	**R-125/143a	(50/50)	0.0	CFC-502	AZ 50
410A(A1/A1)	R-32/125	(50/50)	<0.1	HCFC-22	AZ 20
	R-290/600a	(50/50) varies	8.6	CFC-12	OZ 12

(주) * Approved by ASHRAE committee SSPC 34 for public review.

** Azeotrope exists for low evaporator temperatures.

+ Temperature glide = $T_{dew} - T_{bub}$ as predicted by REFPROP 4.0

(Actual temperature glide is about 15% less than the values given for evaporators)

++ Manufactures : Du Pont - MP, HP, AC ATOCHEM - FX G - Greencool
Allied - AZ Rhone-Poulenc - ISCEON GHG - Monroe Air Tech
ICI - KLEA Foron - OZ

식시켜 준다. 몇몇 경우에는 염소가 전혀 들어있지 않는 혼합냉매들이 기존 장비의 개조용 대체 냉매로 제안되기도 했지만, 대부분의 경우에 그것들은 새로 설계된 시스템용이다. 염소를 포함하지 않는 혼합냉매들(비-오존층붕괴)은 HFC-134a의 요구를 만족시켜주기 위해 진행되었던 윤활유 연구(PAG 및 폴리올 에스터)의 덕을 많이 보아왔다. 염소를 전혀 포함하지 않으므로, 이런 혼합냉매들은 오존층 붕괴 때문에 생긴 모든 국제적 제약조건들을 만족시키고 있으며, 현재 CFC-12, CFC-502, HCFC-22를 사용하는 장비들의 새로운 설계를 위한 기반이 되고 있다.

공비형태의 혼합냉매(azeotropes)는 여러 행동 산업계가 이용해 왔다. 공비혼합냉매는 평형 상태에서 기상과 액상의 성분이 같은 혼합물로서 정의된다. 이런 냉매들은 증발과 응축의 전 과정을 통해서 같은 온도에서 동일한 액상과 기상의 조성을 갖고, 마치 단일 성분 유체와 같이 취급된다. 그러나 불행히도, 이런 혼합매체들은 매우 드물고, 표 3 및 표 4에 나열되어 있는 혼합냉매들 중 단지 하나만이 공비혼합매체처럼 행동하나, 엄밀히 말하자면 그것 역시 매우 낮은 온도에서나 그렇게 된다. 그럼에도 불구하고, 1°C 이하의 작은 온도구배(기상과 액상과의 평형 온도차)를 갖는 몇 개의 혼합냉매들은 마치 공비 혼합매체처럼 행동을 한다.

반면에 비공비 혼합매체(zeotropes)는 증발이나 응축시 온도구배가 있으며, 이러한 사실은 액체와 기체가 서로 다른 조성을 갖고 있음을 보여주는데 바로 여기에 비공비 혼합냉매의 문제가 있는 것이다. 냉동 시스템은 새기 마련이며, 재충전은 대개 혼합매체가 2상 상태로 평형을 유지하고 있는 용기를 사용하여 이루어지므로 상이 변하는 동안에 혼합매체의 조성은 변화하게 될 것이고, 따라서 재충전 후 시스템내의 혼합매체의 조성을 안다는 것은 극히 어렵다. 이같은 사실은 특히 실제 이런 기기들이 사용되는 곳에서 더욱더 중요하게 될 것이다. 이를 해결할 수 있는 한가지 방법은 원래의 조성을 갖고 있는 혼합매체를 액체상태로 재충전하고 시스템을 구동하는 것이다. 사실 이와 같은 절차들이 지금 냉매

제조사들에 의해 검토되고 있다.

비공비 혼합물 R-32/125/134a(23:25:52, Du Pont사의 AC9000)에 대한 일련의 누출과 재충전이 냉동용량에 미치는 효과가 연구되었는데, 첫번째 경우는 총 충전량의 50%가 누출된 뒤 재충전된 경우이고, 두번째 경우는 총 충전량의 15%가 누출된 뒤 재충전된 경우이다. 두가지 경우 모두 냉동능력이 원래 값의 90% 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 물론 이것의 대안으로서, 남아있는 냉매를 모두 재생용으로 회수하고 원래의 조성을 갖는 냉매를 충전시킨다면 냉동능력상의 변화는 없게 될 것이다. 아마도, 가정용 공조기와 같은 작은 시스템들의 경우에는 후자의 방법이 더 적합할 것이다.

지금까지는 HCFC-22가 가장 큰 냉매시장을 형성하였기 때문에, 개발의 초점은 그것의 대체 물질을 합성하는 것이었다. 새로운 상업용 기기의 경우, HFC-134a는 HCFC-22를 대체할 수 있는 강력한 후보이다. 상업용과 가정용 장비의 경우에는 HFC-32/125(50:50, Allied Signal사의 AZ20)와 HFC-32/125/134a(23:25:52, AC 9000)라는 두 개의 새로운 혼합냉매 후보가 미국에서 나왔다. 공비혼합매체처럼 행동하는 HFC-32/125(AZ20)는 전통적인 냉매 취급방법을 적용할 수 있을 뿐만 아니라 장비의 소형화에 대한 잠재성과 COP가 향상될 가능성 때문에 매우 매력적이다. 그러나, 이 냉매의 증기압은 HCFC-22보다 상당히 높은 증기압을 갖는 HFC-32에 가깝다. 따라서 기계제조사들은 압축기의 재설계(소형화)와 관벽 두께의 증가, 고압 용기의 사용 등으로 인한 제조비용의 증가와 체적용량의 증대로 인한 제조비용의 감소가 경제적으로 어떻게 서로 상쇄될 수 있는가를 결정해야만 한다. 이 혼합매체의 등엔트로피 효율은 HCFC-22에 비해 상대적으로 낮다. 그러나 마찰의 감소 및 밀도가 큰 유체의 압력 손실의 감소가 등엔트로피 효율의 감소를 보충할 수 있기 때문에, 이 냉매를 사용하는 시스템의 효율은 HCFC-22 시스템의 효율보다 클 가능성이 있는 것으로 추측된다.

반면에, HFC-32/125/134a(AC9000)는 HC

FC-22와 비슷한 증기압을 갖도록 만들어졌고, 현행 장비도 별도의 수정 없이 이용 가능하다 (물론 기름은 바꾸어야함). 이 냉매는 또한 시스템의 재설계를 통하여 약간의 효율 증가를 유발시킬 수 있다. 온도구배매칭(temperature gliding matching)을 이용하기 위해 'counter flow' 나 'cross-counter flow'형 열교환기를 이용하는 것도 열효율을 증대시킬 수 있는 방법 중 하나이며, 이미 미국 및 일본의 기업들이 이 작업을 시작했다.

혼합냉매가 그 안에 복잡한 분자구조를 갖고 있는 성분들을 많이 포함하고 있다는 사실은 'liquid-line/suction-line' 열교환기의 사용을 통해 효율이 한, 두 포인트정도 더 증가될 수도 있음을 시사한다. 현 시점에서, HCFC-22에 대한 대체냉매가 몇 개나 존재할지는 아직 명확하지 않다. 그러나 앞에서 언급한 두 개의 냉매들(AC9000, AZ20)이 사용된다면, 그들을 사용하는 장비들은 크기나 구성에 있어서 서로 상당히 다를 수 있다. 신뢰할 만하고, 효율 좋고, 경제적인 생산물을 생산해온 다소 고정되고 표준화된 냉동 공조 산업에 있어서, 이러한 설계의 선택 사항들은 실로 근본적인 변화를 만들어줄 것이다.

현행 몬트리얼 의정서는 선진국에 대해 1996년부터 R-502, HCFC-22, R-503의 사용량을 동결하고 있으며, 이들의 사용량은 점차 줄어들어야만 한다. 따라서 1992년 6월부터 미국의 냉동공조협회(air-conditioning & refrigeration institute, ARI)의 주관 하에 미국과 캐나다의 17개회사, 유럽의 10개회사, 일본의 11개회사가 "HCFC-22 alternative refrigerants evaluation program"(R22 AREP)라는 연구 협동체를 구성하여 연구를 진행해 왔으며, R-502의 대체물질도 연구하고 있다. 이 프로그램에서는 8개의 HCFC-22 대체 후보물질과 2개의 R-502 대체 후보물질을 선정한 뒤, 이들에 대한 압축기 calorimeter test, 열전달 실험, drop-in test, system test, system simulation을 행한 후 모든 결과를 보고서, 학술회의, 전문문헌 그리고 냉동공조 기술협회(air-conditioning & refrigeration tech-

nology institute)등을 통하여 발표하고 공유하고 있다. 냉동 공조기 제조 회사들은 이중 가장 적합한 것을 선정하여 자신들의 시스템에 적용시키고 독자적인 개발 및 경쟁을 할 수 있다.

1993년 1월 미국 시카고에서 열린 "R-22 AREP" 중간평가 및 보고 회의에서는 HCFC-22의 대체냉매로는 60%HFC-32/40%HFC-125 및 30%HFC-32/10%HFC-125/60%HFC-134a가 그리고 CFC-502 대체냉매로는 45% HFC-125/55%HFC143a가 선정되었다. 이 회의에 참가한 냉매제조업자, 운환유 제조업자, 미국의 표준기술연구소(NIST), 미국 환경청(EPA)의 전문가들은 3~4년 후에는 대체냉매를 사용하는 냉동·공조기기가 판매될 것으로 예측했고, 따라서 대체 기술이 개발된 이후에는 몬트리얼 의정서의 HCFC 관련 규제일정도 대폭 강화되어 질 것이라고 믿고 있다. 물론 "R-22 AREP" 프로그램 이외에도 독자적으로 새로운 냉매가 경쟁적으로 개발되고 있으며, 이들 대체 냉매들은 대개 중심 탄소의 수가 하나 또는 두 개의 HFC를 성분으로 하는 혼합냉매들이다.

5. 미국환경청의 규제 동향

미국의 환경청은 오존파괴물질의 대체물질을 심사, 승인하는 제도를 공기청정법(clean air act section 612)의 일부로 제정했고, 이의 수행을 돕기 위해 SNAP(significant new alternative policy)이라는 프로그램을 운영하고 있다. SNAP에서는 새로운 대체물질을 시장에 도입하기 최소한 90일전에 미국 환경청에 평가 의뢰를 하도록 하였으며, 환경청은 인류의 건강, 환경영향, 위험성 평가, 가격 등을 고려하여 가부(acceptable or unacceptable)를 통보하도록 하였다. SNAP은 미국에 반입되는 제품에도 동일하게 적용되기 때문에, 우리 나라에서 미국에 관련 제품을 수출하는 경우에는 제품에 포함되거나 공정에 사용된 물질이 SNAP의 규격에 적합한지를 세심히 검토해야만 한다. CFC 대체 냉동기를 제조하여 미국에 수출하는 경우의 예를 들어보면 승인된 냉매를 사용하여야 할 뿐 아니라 자동제

어기, 전자회로기, 압축기 등 부품을 승인된 세정제로 세척하여야 하며, 단열재를 쓸 경우에도 반드시 승인된 발포제를 사용해야만 한다. SNAP에는 냉매, 발포제, 세정제, 분사추진제, 소화제, 담배팽화제, 접착, 코팅, 잉크 분야 별로 구분하여 대체물질의 평가를 수록하고 있다.

대체물질로서 SNAP에서 승인되지 않은 것은 환경에 나쁜 영향을 미치는 것이나 위험평가에서 불안전 요소로 인정되는 것이며, 이런 물질을 담고 있거나 이런 물질을 사용하여 제조된 제품을 미국으로 수출하는 경우에는 주의할 필요가 있다. 모든 가연성 냉매는 자동차 에어컨의 재충전 및 신규충전으로 사용할 수 없도록 하였다. 가연성 냉매 중에서 OZ-12(hydrocarbon blend A)와 HC-12(hydrocarbon blend B)는 산업공정에 쓰이는 냉동기의 재충전과 신규충전용으로 사용 가능하지만, 그 외의 다른 용도에서는 사용이 불허되었다. 또한 R-176은 CFC-12가 포함되어 있는 냉매로서 모든 분야에서의 사용이 금지되었고, R-403B와 R-405A는 PFC가 포함되어 지구 온난화 지수가 높고 대기중 수명이 길기 때문에 모든 용도로의 사용이 금지되었다.

6. 대체냉매 이용기술

비록 한시적으로 HCFC 냉매의 사용이 허락되고 있지만, 경제적 및 기술적인 여건이 허락되는 한 빨리 HFC 냉매로 전환하는 것이 바람직하다. HFC 냉매는 그 구조상 염소원자 대신에 수소원자를 갖고 있기 때문에 오존층을 파괴하지 않지만, 열/화학적 안정성이 낮아 냉동 시스템 내에서 여러 가지 문제를 일으킬 가능성을 가지고 있다. 또한 기존 CFC 냉매나 HCFC 냉매는 대개가 비극성 물질이어서 기존의 비극성 광유와 잘 혼합이 되어 냉동 시스템 내에서 압축기로 순환하는 데에 문제가 없었다. 그러나 HFC 냉매는 극성을 띠게되어 기존의 비극성 광유와는 혼합되지 않기 때문에 산소분자가 들어있는 PAG, esters 등의 극성 윤활제가 새로이 도입되었다. 냉동유의 윤활성 문제에서도 HFC 냉매는 염소원자가 배제되어 냉매자체의 윤활성이 상당히 저

하되므로 마모방지제 등과 같은 첨가제를 넣어 윤활성을 개선시키는 연구가 진행 중이다. 또한 극성 HFC와 극성 냉동기유는 극성인 수분과 친화성이 좋기 때문에 에스터 냉동유의 경우에는 가수분해현상이 생기며, 이를 방지하기 위해서 인정한 분자구조의 선정과 함께 중화제, 금속불활성제 등의 첨가제도 채택되고 있다. HFC 냉매는 CFC 냉매 또는 HCFC 냉매와 비교하여 분자의 크기가 작기 때문에 기존의 건조제인 molecular sieve 4A(세공경 4Å)를 쓸 수 없고, 따라서 수분흡착능력은 떨어지나 강도가 좋고 세공경이 작은 molecular sieve 3A(세공경 3Å)로 대체되었다.

7. 제3세대 대체냉매

지금까지 개발된 많은 HFC 냉매는 여전히 지구 온난화 지수가 높은 온실가스로서 직접적인 지구온난화에 기여할 뿐 아니라 이를 이용하여 개발된 냉동시스템의 에너지효율도 낮기 때문에 간접적으로도 지구온난화에 기여한다. 최근의 국제 동향을 보면 온실 가스인 HFC를 규제하자는 주장이 일어나고 있다. 이와 관련하여 반도체 산업계에서는 etching agent로 사용되는 HFC의 방출을 막기 위하여, HFC를 공급하는 화학회사들이 HFC를 사용한 후 자체적으로 회수/파괴 등의 후처리 공정을 하지 않는 반도체 공장에는 HFC를 공급하지 않는 정책을 쓰고 있다. 미국의 경우에는 냉매 제조시 부산물로 나오는 HFC-23의 방출을 억제하도록 유도하고 있다.

이같은 HFC의 특성으로 인해, 탄소, 불소, 수소 이외에 산소, 질소, 요오드, 규소 등이 더 포함되어 오존층을 파괴하지 않고 지구온난화에 영향을 작게 미치면서도 에너지효율과 성능이 우수한 제3세대 대체냉매를 개발하려는 연구가 시작되었다. 제3세대 대체물질로 선진국에서 검색을 하고 있는 화합물 그룹으로는 fluorinated alkanes, fluorinated ethers, fluorinated cyclics, 황, 실리콘, 질소 인 함유 불소화합물 등을 들 수 있다.

8. 맺음말

본고에서는 지금까지 냉동 공조 분야에서 쓰이던 CFC 및 HCFC를 대체할 새로운 대체냉매의 개발동향 및 이용기술의 현황에 대해 살펴보았다. CFC와 HCFC 냉매는 지난 60년간 산업발전엔 필수적인 물질로서 사용되어 왔으며, 현대 문명사회에서 인류의 삶의 질을 높이는 데 큰 역할을 했다. 그러나 지구환경보전이 무엇보다도 우선한다는 강한 인류의 의지를 담은 역사적인 몬트리얼 의정서가 채택되고 이로 인해 CFC와 HCFC의 사용이 금지되자, 전 세계의 관련산업체가 새로운 기술개발경쟁을 함으로써 기술혁명(technological revolution)을 유발시키고 있다.

현재 우리 나라에서는 KIST의 기술로서 울산 화학(주)에서 HCFC-22가 생산(년간 7,500톤)되고 있다. CFC 대체물질개발 연구로 1995년 12월에 완료되어 상업화를 위한 HFC-134a(년간 10,000톤), HFC-152a(년간 5,000톤)의 기본설계를 완성하였으며, 1996년에는 HCFC-123, HCFC-124 그리고 HFC-125 공정의 기본설계가 완료되었다. 또한 HCFC-141b와 HCFC-142b의 제조공장(년간 12,000톤)의 시운전도 1996년 2월에 성공리에 마쳤다. 또한 제3세대의 연구로서 HFC-227ea의 기초적인 합성연구도

완료되어 국산 냉매를 관련산업체에 보급하는데 기여를 하고 있다. 따라서 CFC냉매 관련 기업들은 적절한 대체 냉매를 선택함과 동시에 이번 기회에 CFC 대체냉매의 이용기술의 연구개발을 통하여 기술변혁기를 능동적으로 극복하고 다가오는 21세기의 선도산업으로 발전시키는 계기를 마련해야 할 것으로 본다.

이를 위해 정부에서도 CFC 대체를 위해 특별기금을 마련하여 관련 산업계의 당면한 문제를 해결해 주려고 노력하고 있고, 한국 정밀화학 진흥회를 통해 각종 자료를 구입/배포하고 있으며, 대국민 홍보에도 주력하고 있다. 국내 대학 및 연구소에서도 이 분야에 대한 관심이 고조되어, 현재 이용 기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 결론적으로 이번에 CFC에 의한 오존층 붕괴 문제로 인해 환경 문제에 대한 인식이 새로워졌고, 산학연의 공조하에서 기술적인 차원에서도 큰 진보가 이루어 질 수 있으리라 판단된다.

후 기

본고를 위해 KIST의 이윤우 박사님께서 여러 가지 자료를 제공해 주셨으므로 이에 감사를 드립니다.