

CFCs 대체물질의 개발동향

Development Trend of CFCs Alternatives

황 선 희
S. H. Hwang
해외초빙연구원
한국과학기술연구원
CFC 대체기술센터



- 1954년생
- 유기 및 무기불소화합물의 합성
- CFC 대체물질의 합성 및 물성 측정
- 물성측정 장치 제작 및 방법의 개발

1. 서 론

긴 시간을 통한 인류문명의 발달이 금세기에 이르러 가속화되어 제 2차 세계대전을 전후하여 급진적으로 진행될 때까지 인류는 그들의 가시적 생산성 향상에 최대의 가치를 부여하여 왔다. 그러나 인류 역사상 최고 문명의 금자탑을 쌓아오던 금세기 말에 이르며 인류는 과학기술 발달과 이에 따른 산업화의 필연적 부산물로서 우리의 터전을 위협해 오는 환경문제들에 관심을 갖지 않을 수 없는 급박한 상황에 처하게 되었으며, 지구환경의 보존을 범인류적인 세계공통과제로 인식하는데는 그렇게 길지 않은 시간이 걸렸다. 따라서 지난 십여년 간에 걸쳐 범세계적인 지구환경보호협약들이 각국 간의 이해상충을 극복하는 가운데 체결되어 왔다. 1987년 9월에 채택되어 1989년 1월 발효된 CFCs(chlorofluorocarbons)를 포함한 특정물질들의 생산과 사용을 규제한 Montreal 의정서 및 오존층 보호를 위한 국제적 정보 교환과 연구협력체제의 구축을 목표로 1985년 3월에 채택된 Vienna협정은 이와 같은 국제적 공감대에 의해 맥을 같이 하고 있다.

지난 1995년은 영국의 남극탐사팀에 의해 그동안 적지않은 논란의 대상이 되어오던 CFCs에

의한 성층권 오존의 파괴가 최초로 확인된지 10년이 되는 해였다. 1985년 10월 J. C. Farman 등에 의한 남극의 오존홀에 대한 충격적인 발표⁽¹⁾와 1987년 미 NASA에 의한 남극 상공의 1979년 대비 50% 오존 감소 발표⁽²⁾ 등은 지난 10년 간에 걸쳐 단계적 CFCs의 사용규제와 더불어 대체물질의 개발에 박차를 가하게 하였다. 남반구에 이어 북반구에서도 위도 40-60°를 중심으로 오존층의 감소가 확인되면서 계속되는 Montreal 의정서 가입국회의는 규제물질의 일정과 내용을 점차 강화일로로 치닫게 하였으며, 비가입국들에 대한 무역규제 등을 채택하여 범세계적 통제를 통한 지속적인 오존층 파괴물질의 감소를 유도하고 있다.

대체물질의 개발은 지난 1970년대 말부터 장기적으로 CFCs 대체품의 개발에 착수하여 수년 전 이미 HCFCs 및 HFCs등의 상업적 생산체제를 갖춘 미국, 유럽, 일본 등의 선진국들을 비롯하여 한국, 대만 등의 중진국 및 중국, 인도 등의 개도국들 또한 CFCs 대체물질 개발에 따른 관련산업의 기술적 우위를 고수하거나 획득하기 위하여 세계 각국에서 활발히 진행되고 있다. 우리나라의 경우 급부상한 국가 경쟁력과 기술력이 이미 선진국들의 견제대상이 된지 오래이기 때문

에 그들의 효과적인 신기술 이전을 기대하기 힘들며, 선진국으로 부티의 대체물질 수입은 관련 산업제품 전반의 원가 상승을 초래하여 향후 본격적으로 전개될 WTO체제의 세계시장구조에서 경쟁력을 상실하여 또 다른 선진기술 종속화를 낳게되므로 이들 대체물질의 개발 및 상용화는 불가피한 관건으로 대두되었다.

본 고에서는 CFCs 전반에 대한 고찰, CFCs와 성층권 오존과의 관계, CFCs의 규제, 대체물질의 선정, 합성경로 및 국내외 대체물질의 개발 현황들에 대해 기술하고자 한다.

2. CFCs에 대한 고찰

2.1 CFCs의 특성

CFCs는 분자내에 함유한 불소원자로 인하여 특이한 성질을 갖는 만큼 불소원자에 대한 개략적인 고찰이 CFCs, HCFCs 및 HFCs의 특성을 이해 하는데 도움이 될 것이다. 원소주기율표의 우측상단에 위치한 불소는 원소중 가장 전기음성도가 크므로 다른 원소와 결합시 강한 결합력을 나타냄과 동시에 짧은 결합길이를 갖는다. 표 1은 수소, 탄소, 할로젠원소의 원자성질을 나타내었는데 불소의 큰 전기음성도로 인하여 그 이온화 경향이 월등히 높은 것을 볼 수 있다. 불소의

이 높은 이온화 경향과 상대적으로 낮은 편극성은 매우 낮은 분자간 상호작용과 표면에너지를 나타내게 한다. 또한 불소의 큰 전기음성도는 다른 원소를 산화시키는 산화력이 상당히 높는데 특히 중심의 탄소에 불소와 염소가 결합된 CFCs는 탄화수소의 경우와는 반대로 중심의 탄소가 산화된 상태에 있으므로 불연성이며 비폭발성을 가지며 열적·화학적으로도 안정하여 쉽게 분해되지 않는다. 표 2에는 메탄에 대한 불소를 비롯한 다른 할로젠 원소의 치환 숫자에 따른 결합길이와 결합의 세기를 나타내었는데, 탄소와 다른 원소와의 결합의 세기 가운데서 탄소-불소의 결합이 가장 강한 것을 볼 수 있다. 또한 염소나 브롬과는 달리 불소의 치환 숫자가 증가할수록 탄소-불소의 결합길이가 짧아지며 동시에 결합력이 강해지는 것을 알 수 있다. 이처럼 강한 탄소-불소의 결합력으로 인하여 CFCs는 다른 물질과의 상호작용이 적어지게 되어 독성은 없거나 극히 적게된다. 탄소-불소 결합을 가진 분자내에 염소가 결합해 있을 경우, 전기음성도가 큰 불소원자가 염소원자를 끌어 당기므로 염소의 활성을 제한하게 되어 그 독성을 저하시키기도 한다.

탄화수소와 그것과 같은 골격을 갖는 탄화불소의 끓는점들을 비교해 보면 탄화불소의 경우 그

표 1 원자의 물리적 성질

물리적 성질	H	C	F	Cl	Br	I
전기음성도 (Pauling)	2.1	2.5	4.0	3.0	2.8	2.5
(Allred & Rochow)	2.2	2.5	4.1	2.8	2.7	2.2
이온화 에너지* (kcal/mol)	313.6	240.5	401.8	299.0	272.4	241.2
전자친화도** (kcal/mol)	17.7	29.0	79.5	83.3	72.6	70.6
편극율 (\AA^3)	0.667	1.76	0.557	2.18	3.05	4.7

date from : K. D. Sen and C. K. Jorgensen, Electronegativity, Spring-Verlag, New York.(1987)

J. K. Nagei, JACS, 112, 4749 (1990) - 편극율

* 원소 $X \rightarrow X^+ + e^-$

** 원소 $X + e^- \rightarrow X^-$

것의 분자량이 탄화수소의 분자량에 비해 상당히 증가 했음에도 불구하고 휘발성에 별 차이가 없는 것을 볼 수 있는데 (표 3) 이것은 탄화불소의 분자간 결합력이 탄화수소의 분자간 인력에 비해 약한 것을 의미한다. 이처럼 약한 분자간의 인력으로 CFCs는 쉽게 기화하며, 증발잠열이 적고, 표면장력과 점도가 낮다. 이상에서 보았듯이 CFCs의 안전성, 안정성 및 그 고유특성을 부여하기 위해서는 CFCs 분자내에 존재하는 불소원자의 비중이 상당히 큰 것을 알 수 있다. 따라서 무색, 무취의 투명체인 CFCs는 인체독성이 거의 없으며, 자극성과 부식성이 없고, 불연성이며, 높은 열적·화학적 안정성을 갖는 고유 특성과 장점을 지닌다. 이들은 특유의 안정성으로 50~1700여년의 긴 대기수명을 갖는데⁽³⁾ 이 긴 대기수명은 지구 온난화의 한 원인이 되기도 한다⁽⁴⁾.

2.2 CFC의 용도 및 수요

CFCs는 1870년대 부터 사용되어온 독성이나 가연성을 지닌 냉매인 이산화황, 암모니아 및 메틸클로라이드를 대체하기 위해 1930년 미국

GM사의 Thomas Midgley Jr., Albert Henne등에 의해 발굴된⁽⁵⁾ 할로젠화 탄소화합물이다. 대표적인 냉매인 CFC-12는 1931년 GM과 Du Pont의 합자회사인 Kinetic Chemicals사(이후 Du Pont의 Freon Division이 됨)에서 할로젠 교환반응에 의해 Freon이라는 상품명으로 생산되기 시작하였으며, CFC-11은 1933년 Carrier사에 의해 중앙식 냉방기의 냉매로 선택되었다. 그 이후 지난 60여년간 CFCs는 전세계적으로 각각 다른 상품명으로 생산되어 (표 4) 산업발전의 동반자로서 냉동·공조 산업, 전기·전자 산업, 정밀·광학기기 산업, 플라스틱 발포 및 단열재 산업, 자동차 산업, 식품·유동산업, 의약·화장품 산업 등의 산업·기술분야 및 일상 생활에서 냉매, 세정제, 발포제 및 분사추진제 등의 용도로 광범위하게 사용되어 오며 인류 문명과 인류 복지의 질을 향상시키는데 일익을 담당하여 왔다. CFC-11과 12는 주로 냉장고, 냉동기, 냉방기 등의 냉매로 유용되었으며, 이들 외에 CFC-114, HCFC-22, R-502(HFCF-22/CFC-115) 등이 같은 목적에 사용되었다. CFC-11은 냉매 용도 외에 주로 폴리우레탄과 폴리אי소시아네

표 2 메탄/할로메탄 내의 탄소-할로젠원소(혹은 수소)의 결합길이(r) 및 결합세기(B)

할로 메탄 \ X	H		F		Cl		Br	
	r Å	B kcal/mol	r Å	B kcal/mol	r Å	B kcal/mol	r Å	B kcal/mol
CH ₃ X	1.091	104.0	1.385	107.0	1.782	78.0	1.939	66.6
CH ₂ X ₂			1.358	109.6	1.772	77.9	1.934	66.4
CHX ₃			1.332	114.6	1.767	78.3	1.930	66.1
CX ₄			1.317	116.0	1.766	78.2	1.942	66.6

data from : C. R. Patrick, Advan. Florine. Chem., 2. 1(1961)
G. Glockler, J. Phys. Chem. 63, 828(1959)

표 3 유사한 골격을 갖는 사슬형 탄화수소 및 불화수소들의 끓는점(°C)

n수 \ 화합물	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C _n H _{2n+2}	-161	-88	-42	-0.5	36	69	98	126	151	174
C _n F _{2n+2}	-128	-78	-38	-1	29	57	82	104	125	144
분자량 차이	72	108	144	180	216	252	288	324	360	396

이트폼의 발포에 사용되어 단열재산업에서 많은 수요를 보였는데, Polyol-isocyanate 발포시 이산화탄소를 발포제로 사용했을때 보다 30~40

% 증가한 단열효과를 나타내는 것으로 알려져 있다⁶⁾. CFC-11이외에 CFC-12, 113, 114 들도 또한 경질 및 연질폼의 발포제로 사용되었다. 1950년대 부터 1970년대 중반에 이르기 까지 CFCs, 특히 CFC-11과 12는 북미의 경우 단일 목적으로는 가장 많이 분사추진제로 이용되었다. CFC-113은 그 우수한 용해효과로 전자·기기를 비롯한 많은 분야에서 세정제로 유용되어 왔다. CFCs의 1987년 용도별 세계 주요 국가들의 수요를 표 5에 나타내었다. 미국의 경우 주용도가 냉매와 세정제로 80% 이상 소요되었으며, 유럽에서는 주로 살충·의약·화장제품의 분사추진제로 사용되었다. 일본은 전자, 반도체 산업의 집중적 부상으로 인하여 세정용 수요가 월등히 높게 나타난 것을 볼 수 있으며, 우리나라는 전세계 CFCs 수요의 약 1.8%를 차지하며 이 가운데 약 반이 냉장고·수송용기·건물등의 포장·단열재 및 자동차 산업에 필요한 합성수지의 발포용으로 사용되어 왔다. 우리나라의 년도별 수요에 따른 CFCs 수급현황을 표 6에 나타내었다. UNEP가 추정한 1986년 CFCs의 전세계 생산량은 약 110만톤에 달하였으나⁷⁾ 1990년대에 들어서면서 몬트리올 의정서의 합의에 따라 그 생산과 소비가 전반적으로 감소하였다. CFCs와 더불어 분자내에 브롬원자를 갖는 할로겐화 탄소화물인 할론은 무잔사 청정소화약제로서 항공기, 선박, 컴퓨터실, 박물관, 통신실, 중앙제어실 등의 화재 진압에 사용되어 오고 있다.

표 4 CFCs 주요 생산업체 및 상품명

국 가	생 산 회 사	상 품 명
United States & Canada	Du Pont	Freon
	Allied Chemicals	Genetron
	Pennualt	Isotron
	Kaiser Chemicals	Kaiser
	Racon	Racon
England	Imperial Chemical Ind.	Arcton
	Imperial Smelting Chem.	Isceon
Netherlands	Akzo	FCC
West Germany	Hoechst	Frigen
	Kail-Chemie	Kaltron
East Germany	VEB Chemiewerk	Fridohna
	Nunchritz	
France	Rhône Poulenc	Flugene
	Ugine Kuhlmann	Forane
Italy	Montedison	Algofrene
Australia	Austrailan Fluorine Chemicals	Isceon
Czechoslovakia	Slovek Pro Chemickov	Ledon
Japan	Ashai Glass	Asahiflon
	Daikin Kogyo	Daiflon Dryflon
Korea	Ul-San Chemicals	Kofron
USSR		Khladon

주) 1980년대 초반의 국가 및 생산업체명을 그대로 표시했습.

2.3 CFCs의 합성

현재에 이르기까지 수많은 CFCs의 합성법이

표 5 세계 주요국가의 용도별 CFCs 소비(1987)

(단위 : 1000톤)

국가별 소비 용 도	미 국		유럽 연맹		일 본		한 국	
	소비량	비율 (%)	소비량	비율 (%)	소비량	비율 (%)	소비량	비율 (%)
냉 매 용	140	45	28	9	24	18	4	22
발 포 용	62	20	86	28	32	24	8	44
세 정 용	109	35	52	17	65	49	4	22
분 사 용	< 1	< 1	142	46	12	9	2	11
계	311	100	308	100	133	100	18	100

표 6 국내 CFCs 수급현황

(단위 : 톤)

년 도		'86	'87	'88	'89	'90	'91	'92	'93	'94
11	생 산	—	2,136	3,396	3,106	2,075	6,350	5,880	4,984	4,633
	수 입	4,405	6,085	4,392	10,327	3,313	7,041	4,719	85	85
	소 계	4,405	8,221	7,788	13,433	5,388	13,391	10,599	5,069	4,718
12	생 산	1,405	2,941	3,177	5,143	4,771	5,862	3,806	3,523	4,203
	수 입	340	343	117	599	384	2,518	1,830	11	8
	소 계	1,745	3,284	3,294	5,742	5,155	8,380	5,636	3,534	4,211
113	생 산	—	—	—	—	62	61	—	—	—
	수 입	2,842	4,476	4,927	6,247	5,435	5,824	4,514	2,150	1,505
	소 계	2,842	4,476	4,927	6,247	5,497	5,885	4,514	2,150	1,505
114/ 115	수 입	105	114	160	273	163	158	100	41	101
11 12 113 114 115	총생산	1,405	5,077	6,573	8,249	6,919	12,273	9,686	8,507	8,836
	총수입	7,692	11,018	9,596	17,446	9,284	15,541	11,163	2,287	1,699
	합 계	9,097	16,095	16,169	25,695	16,203	27,814	20,849	10,794	10,535

자료 : 한국정밀화학공업진흥회, 오존층보호 법령 자료집, p.10, 1995. 8/1994. 7. p.67

표 7 특정 CFCs의 합성원료와 반응조건

원 료	반응온도(℃)	촉 매	생 성 물
CCl_4/HF	100	$SbF_3(SbCl_5)$	$CCl_3F(CFC-11)$, $CCl_2F_2(CFC-12)$
$CHCl_3/HF$	60	"	$CHClF_2(HCFC-22)$
$CCl_2=CCl_2/HF$	150	"	$CCl_2FCClF_2(CFC-113)$, $CClF_2CClF_2(CFC-114)$
$CCl_2=CH_2/HF$	80	"	$CClF_2CH_3(HCFC-142b)$
CCl_2F_2	80-100	$AlCl_3$	$CF_3Cl(CFC-13)$, $CCl_3F(CFC-11)$
$CCl_2=CCl_2/HF/Cl_2$	300-500	chromia	$CF_3CF_2Cl(CFC-115)$ $CF_2ClCF_2Cl(CFC-114)$ $CF_3CF_2Cl_2(CFC-114a)$

문헌에 발표되어 왔으나 상업적인 제조에 실질적으로 사용되는 합성법은 극히 제한되어 있으며 그중에서도 가장 중요하게 널리 사용되는 합성법은 벨기에의 화학자 F. Swarts가 개발한 염화탄소화물과 무수불산을 이용한 고전적인 할로겐 치

환반응이다⁽⁸⁾. 상업적으로 실제 Sb(III)과 Sb(V)의 염소불화물인 액체 혼합물을 촉매로 사용하는데, 원료인 염화탄소화합물과 무수불산을 동시에 반응기로 보낸 후 60~150℃의 온도에서 반응시킨다. 반응을 통해 합성된 반응물 보다

휘발성이 높은 CFCs 생성물을 증류하며 연속적으로 CFCs를 얻을 수 있다. 표 7에는 CFC-11, 12, 13, 114, 115 및 HCFC-22, 142b의 합성 조건을 각 원료와 함께 간단히 나타내었다.

CFC-13은 2몰의 CFC-12를 $AlCl_3$ 촉매에서 가열하여 불균등화반응(disproportionation)에 의해 얻는데 이때 CFC-11도 함께 생성된다. CFC-115의 합성은 다른 CFCs의 제법과 달리 기상반응으로 행해지는데 반응 온도와 반응물의 몰비를 조절하여 CFC-115와 114의 생성비를 다르게 얻을 수 있다. 또한 CFC-114와 114a 두 이성체의 생성비는 촉매의 온도에 따라 변화되며 높은 촉매 온도에서는 CFC-114a가 많이 생성된다⁽⁹⁾.

3. 오존층과 CFCs

3.1 오존층의 본질 및 역할

세계의 산소원자들로 구성된 오존은 그것의 존재위치에 따라 인간 및 자연 생태계에 해를 끼치는 유해물질로 분류되기도 하고 인류에게 유익한 역할을 담당하기도 하는 야누스적 화합물이다. 즉, 지표면에서 이산화질소의 광분해로 생기는 오존은 탄화수소 가스와 결합하여 스모그 현상을 촉진시키는 반면, 성층권의 오존은 유해 자외선으로부터 지구 생태계를 보호해 준다. 지표로부터 15-50km의 고도에 위치한 지구의 성층권 중에서도 25-35km의 영역에서는 고농도의 오존이 분포해 있는데 이를 '성층권의 오존층'이라 부른다. 두개의 산소원자로 구성된 산소분자는 태양으로부터 발산되는 강력한 자외선($\lambda < 243\text{nm}$)에 의해 높은 에너지 상태의 산소원자로 분해되고, 분해된 산소원자들이 둘레의 다른 산소분자와 결합하여 3원자 분자의 오존을 생성하여 오존층을 이루게 된다. 이들 오존은 또한 가시광선이나 장파장 영역의 자외선($\lambda = 200-230\text{nm}$)에 의한 광화학반응에 의해 분자 및 원자상태의 산소로 분해되고, 이렇게 생성된 산소원자는 다른 오존분자와 충돌하여 새로운 산소분자를 만들기도 하므로 자연상태에서 오존의 양은 평형을 유지하게 된다. 오존의 생성은 주로 적도 상공에서

이루어져 극지방으로 이동하며 90% 이상의 대부분이 성층권 내의 오존층에 존재한다.

태양으로부터 방출되는 자외선은 그 파장에 따라 UV-A(400-320nm), UV-B(320-280nm) 및 UV-C(280-200nm)의 세 종류의 자외선으로 구분되는데 지구상의 생태계에 미치는 영향은 각 자외선의 에너지 세기에 의해 좌우되므로 UV-C, B, A의 순으로 그 영향이 크게 된다. 그러나 UV-C의 경우는 자외선이 지표표면에 도달하기 전에 대기 중의 물질들에 흡수되므로 별로 문제되지 않으며, UV-A는 지표면까지 도달하지만 생태계에 미치는 그 영향은 미미한 것으로 알려져 있다. 유해자외선인 UV-B의 경우 지표면에 도달하기 전에 성층권의 오존층에 의해 흡수되어 차단되므로 오존층이 충분한 보호·차단막 구실을 할 경우 지구상의 생태계는 안전하다.

오존층 파괴로 인한 유해 자외선 UV-B가 인간과 자연생태계에 미치는 영향은 그림 1에서 보는바와 같이 다양하고 심각하여 지속적인 오존층의 파괴는 인류 및 지구 생태계의 유기적인 파멸을 의미함을 읽을 수 있다. 오존층 파괴에 의해 유해자외선(UV-B)이 지상에 도달하면 인체 및 생태계에 여러 악영향을 미치게 된다. 인간에게는 피부와 눈에 치명적으로 작용하여 피부과피, 피부암 및 백내장 등을 유발하며 비타민-D의 합성저하로 인한 구루병의 확산, 면역기능 저하 등으로 인한 폐결핵 등의 전염병이 만연될 수 있다. 특히 290nm의 파장에서의 돌연변이 및 피부종양 발생의 원인인 티민 이중체의 생성율이 파장 330nm의 UV-A에서의 경우에 비해 천배나 높은 것으로 발표되어 있다⁽¹⁰⁾. 이밖에도 수계의 식물성 플랑크톤의 유전적 체질변화와 세포내 신진대사의 저조 등으로 인한 먹이사슬의 파괴로 생태계의 혼란이 야기되고, 식물의 광합성, 성장, 개화등의 억제로 농작물의 수확이 감소되어 초식동물을 포함한 육상 생태계의 기아와 파괴가 우려되며, 환경과 산업면에서도 대기권 오존층의 증가로 인한 스모그현상의 촉진과 플라스틱을 포함한 여러 산업제품에 대한 경제적 손실을 야기시키게 될 것이다⁽¹¹⁾.

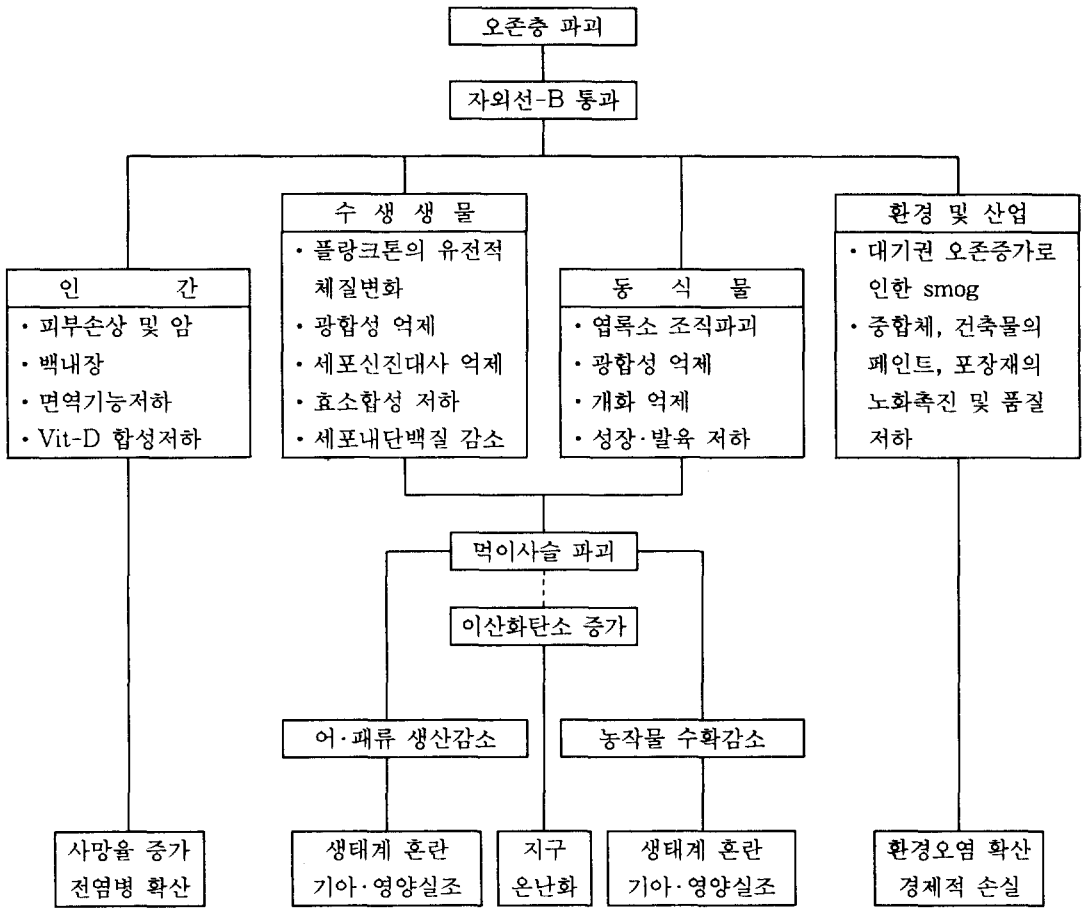


그림 1 지구환경에 미치는 오존층 파괴의 영향

3.2 오존층 파괴와 CFCs

일반적으로 성층권의 오존층 파괴현상은 그 원인으로 성층권을 비행하는 초음속기에서 배출되는 일산화질소, 지상 핵폭발실험시 방대한 폭발력에 의해 성층권까지 도달하는 고온으로 가열된 공기로부터 발생하는 일산화질소, 인류의 산업활동에 의해 방출되는 CFCs 및 지구의 화산활동에 의한 염소래디칼 등을 들 수 있다¹²⁾. 그러나 CFCs로부터 분해된 염소래디칼의 오존 파괴능력이 일산화질소의 오존 파괴능력에 비해 월등히 높으므로 오존층파괴의 주범으로 CFCs를 지목하고 있다.

대기 중으로 방출된 CFCs는 화학적으로 매우

안정하여 분해되지 않은채 약 15-20년에 걸쳐 서서히 성층권까지 확산되며¹³⁾, 일단 성층권에 도달하면 100년 이상의 오랜 시간 동안 성층권에 머무르며 태양의 자외선에 의해 분해되어 염소래디칼을 방출하여 오존을 연쇄적으로 파괴한다. 따라서 1990년 영국의 성층권 오존 관찰팀(Stratospheric Ozone Review Group)이 밝혔듯이 오존 파괴물질의 방출을 당장 줄인다 해도 당분간 성층권의 염소농도는 계속 증가될 것으로 보인다. 실제 이와 같은 현상은 가속화된 오존감소가 남극상공에서 뿐만 아니라 근래 님버스 7호 인공위성이 관측한 오존자료의 재분석 결과를 토대로 볼때 북반구 상공에서도 과거 12년간에 걸쳐 6-8%의 감소율로 일어난 것에서도 알 수

있다.

그러나 금세기 들어 급속히 발달해온 인류 문명과 산업의 발전으로 대기 중에 방출된 화합물에 의한 오존층의 파괴가 1970년대 초부터 우려되기 시작하여 1974년 6월 CFCs 등의 화학물질에 의한 성층권 오존층의 파괴에 대한 가설이 1995년도 노벨화학상 공동 수상자인 F. S. Rowland와 M. J. Molina에 의해 Nature지에 발표되면서⁽¹⁴⁾ 많은 환경론자들의 관심을 끌며 논쟁의 대상이 되었다. CFCs에 의한 오존층 파괴의 우려와 관심은 1985년 10월 J. C. Farman의 영국 남극조사팀에 의해 남극상공의 성층권 오존 감소가 1970년대에 비해 약 40%나 감소되었음이 확인되고, 미항공우주국이 주관한 Ozone Trends Panel의 지상관측에 의한 과거 17년(1969-1986)간의 지구전체 오존감소율(1.7-3.0%)과 매년 확대되는 남극 오존홀이 1988년 발표되면서 CFCs에 의한 오존층의 파괴는 현실 문제로 대두되었다. CFCs 및 할론의 또다른 지구환경에 대한 비친화성은 이들의 적외선 흡수과장파대가 이산화탄소나 수증기에 의한 흡수영역을 벗어나 있으므로 이산화탄소, 메탄, 일산화질소 등의 기체와 함께 지구의 온실효과를 촉진하여 대기의 온도상승을 초래하는데 있다⁽¹⁵⁾. 이와 같은 대기온도의 변화는 오존에 의한 근자와 태양광선의 흡수와 오존, 이산화탄소 및 수증기에 의한 대기복사의 방출사이의 평형이 오존감소로 인하여 반환되면서 유발되기도 한다⁽¹⁶⁾. 또한 성층권의 오존층은 태양으로부터의 자외선을 흡수하여 성층권의 온도를 유지하므로 성층권 오존농도의 감소는 곧 성층권의 온도 저하를 초래하여 기상변화를 일으킬 수도 있다.

4. CFCs의 규제

CFCs에 의한 성층권 오존변화에 대한 예측 computer modeling의 발달과 그 파괴이론의 과학적인 입증울 그치며 UNEP(유엔환경계획)를 중심으로 CFCs를 비롯한 오존층 파괴 물질들에 대한 규제가 논의되며 1985년 3월 Vienna 협정이 체결되었다. 계속되는 성층권 오존파괴에 대

한 우려속에 Vienna 협정에 명시되었던 규제문제가 구체화되어 1987년 9월 Montreal 의정서가 최초 25개국 서명하에 채택되어 1989년 1월부터 발효된 이래 지속적인 규제내용의 확대와 규제일정의 가속화가 이루어져 왔다. 우리나라도 지구환경보호라는 세계적 대명제에 편승하여 1991년 1월 '오존층 보호를 위한 특정물질의 제조 규제등에 관한 법률'을 제정·공포하여 1992년부터 시행하고 있으며, 1992년 5월 Montreal 의정서의 가입국이 되었다. 2차에 걸쳐 개정된 Montreal 의정서는 산업전반에 걸쳐 냉동, 발포, 세정, 분사 및 훈증제로 광범위하게 사용되는 CFCs 및 HCFCs, HBFCs, 메탈브로마이드와 소화약제로 쓰이는 할론 3종 및 용매로 널리 사용되는 사염화탄소와 메틸클로로포름 등의 생산과 소비를 연차적으로 감소하여 궁극적으로 전폐토록 규정하고 있는데, 규제내용과 일정은 수차례의 가입국회의에서 강화되면서 급기야 그 전례 일정은 선진국의 경우 HCFCs를 제외한 규제물질들에 대해 지난해 말로 단축되었다.

1990년 6월 런던에서 개최되었던 제 2차 가입국회의에서 특정 CFCs와 Halon 등의 기존 규제물질에 대한 규제일정이 단축조정 되었고 사염화탄소, 메틸클로로포름 등이 새로운 규제물질에 포함되었으며 HCFCs를 경과물질로 지정하였다. Montreal 의정서는 최초 런던 개정에 이어 2년 후 코펜하겐에서 다시 개정되었는데, 기본 및 개정의정서들의 규제내용과 일정을 유럽연맹의 규제와 함께 표 8에 나타내었다.

부속서 A의 Group I, II는 1987년 9월 채택된 최초의 Montreal 의정서에 포함된 규제물질을 나타낸다. 부속서 B의 Group I은 1990년 6월 런던에서 개최되었던 제 2차 가입국회의에서 추가된 10개의 CFCs들이며, Group II, III은 각각 사염화탄소, 메틸클로로포름을 나타내는데, 추가로 규제물질에 포함되었다. 1991년 6월 나이로비에서 개최된 제 3차 가입국회의에서는 별다른 규제품목의 추가나 규제일정의 단축 논의 없이 규제대상 물질을 포함하고 있는 물품에 대해서도 비가입국과의 교역을 금하는 규제대상 품목들을 확정하였다. 1992년 11월 코펜하겐에

표 8 의정서 개정 개요

Annex (부속서)	Substance Group	ODP	규 제 내 용 (규제일정 및 한도)			
			기본의정서 Montreal, '87. 9	제2차 가입국회의 (런던개정의정서) London, '90. 6	제4차 가입국회의 (코펜하겐개정의정서) Copenhagen, '92. 11	유럽연맹 규정 1994. 12. 15
A	Group I					
	CFC-11	1.0	기준 : '86 소비량*	기준 ; '86 소비량 '89. 7. 1; 100%	기준 ; '86 소비량 '89. 7. 1; 100%	기준 ; '86 생산량*
	CFC-12	1.0	'89. 7. 1; 100%	'95. 1. 1; 50%	'89. 7. 1; 100%	'93. 1. 1; 50%
	CFC-113	0.8	'93. 7. 1; 80%	'97. 1. 1; 15%	'94. 1. 1; 25%	'93. 1. 1; 15%
	CFC-114	1.0	'98. 7. 1; 50%	2000. 1. 1; 0%	'96. 1. 1; 0%	'96. 1. 1; 0%
	CFC-115	0.6				
	Group II					
	Halon-1301	10.0	기준 ; '86 소비량	기준 ; '86 소비량 '92. 1. 1; 100%	기준 ; '86 소비량 '92. 1. 1; 100%	기준 ; '86 생산량 '92. 1. 1; 100%
	Halon-1211	3.0	'92. 1. 1; 100%	'95. 1. 1; 50%	'94. 1. 1; 0%	'94. 1. 1; 0%
Halon-2402	6.0		2000. 1. 1; 0%	필수용도 인정	필수용도 인정	
B	Group I					
	CFC-13	1.0				
	CFC-111	1.0				
	CFC-112	1.0		기준 ; '89 소비량	기준 ; '89 소비량	기준 ; '86 생산량
	CFC-211	1.0		'93. 1. 1; 80%	'93. 1. 1; 80%	'93. 1. 1; 50%
	CFC-212	1.0		'97. 1. 1; 15%	'94. 1. 1; 25%	'94. 1. 1; 15%
	CFC-213	1.0		2000. 1. 1; 0%	'96. 1. 1; 0%	'95. 1. 1; 0%
	CFC-214	1.0				
	CFC-215	1.0				
	CFC-216	1.0				
	CFC-217	1.0				
	Group II					
	CCl ₄	1.1		기준 ; '89 소비량 '95. 1. 1; 15% 2000. 1. 1; 0%	기준 ; '89 소비량 '95. 1. 1; 15% '96. 1. 1; 0%	기준 ; '89 생산량 '94. 1. 1; 15% '95. 1. 1; 0%
	Group III					
CH ₃ CCl ₃	0.1		기준 ; '89 소비량 '93. 1. 1; 100% '95. 1. 1; 70% 2000. 1. 1; 30% 2005. 1. 1; 0%	기준 ; '89 소비량 '93. 1. 1; 100% '94. 1. 1; 50% '96. 1. 1; 0% 필수용도 인정	기준 ; '89 생산량 '93. 1. 1; 100% '94. 1. 1; 50% '96. 1. 1; 0% 필수용도 인정	
C	Group I HCFCs (34종)			경과물질	기준 ; '89** '96. 1. 1; 100% 2004. 1. 1; 65% 2010. 1. 1; 35% 2015. 1. 1; 10% 2020. 1. 1; 0.5% 2030. 1. 1; 0%	기준 ; '89** '95. 1. 1; 100% 기준 ; 할당몫*** 2004. 1. 1; 65% 2007. 1. 1; 40% 2010. 1. 1; 20% 2013. 1. 1; 5% 2015. 1. 1; 0%

표 8 계 속

Annex (부속서)	Substance Group	ODP	규 제 내 용 (규제일정 및 한도)			
			기본의정서 Montreal, '87. 9	제2차 가입국회의 (런던개정정서) London, '90. 6	제4차 가입국회의 (코펜하겐개정정서) Copenhagen, '92. 11	유럽연합 규정 1994. 12. 15
C	Group II HBFCs (34종)				기준;'91 소비량 '96. 1. 1; 0% 필수 소요분 제외	기준;'91 생산량 '96. 1. 1; 0% 필수 소요분 제외
E	Group I CH ₃ Br	0.7			기준;'91 소비량 '95. 1. 1; 100% 방역·선적전 사용제외	기준;'91 생산량 '95. 1. 1; 100% '98. 1. 1; 75% 방역·선적전 사용제외

- 주 1) (*) : 소비량 = 생산량 + 수입량 - 수출량
- 2) (**): 부속서 C, Group I의 1989년 소비량 + (부속서 A, Group I의 1989년 소비량 × 3.1%)
- 3) (#) : 생산총량 - 승인된 기술에 의한 파괴량 - 다른물질 제조를 위해 원료로 사용된 양
- 4) (##) : 부속서 C, Group I의 1989년 소비량 + (부속서 A, Group I의 1989년 소비량 × 2.6%)
- 5) (###) : 생산자와 수입자가 시장에 내놓거나 자신을 위해 사용하는 총량이 '89 기준량의 80%를 초과하거나, 2000년 1월 1일 중 먼져될 때의 할당량

서 개최된 제 4 차 가입국회의 결과 CFCs, 할론, 사염화탄소 및 메틸클로로포름 등에 대한 규제일정이 다시 단축조정되었고, 부속서 C의 Group I에 경과물질인 34개의 HCFCs, Group II에 34개의 HBFCs를 추가하였으며, 이들에 대한 이성체수를 오존파괴지수와 함께 기록하였다. 또한 메틸브로마이드를 부속서 E의 Group I에 추가하였다. 이 회의에서는 또한 HCFCs의 사용 용도에 대해 생명, 건강의 유지에 필요한 경우를 제외하고는 적정 대체품이 없는 분야에서만 한정 사용하기로 결의한 사항을 의정서에 삽입시켰다. 1993년 11월 방콕에서의 제 5 차 가입국회의에서는 개도국의 오존층 보호대책에 대한 재정지원을 위한 3년(1994-1996)간의 다국가간 기금을 510만불로 책정하였다. 1994년 10월 나이로비에서 개최된 제 6 차 가입국회의에서는 선행된 회의에서와 같이 오존층 보호를 위한 Vienna 협약, 오존층 파괴물질에 관한 Montreal 의정서, 그리고 기본의정서 개정안에 대한 가입국 및 비가입국의 비준, 승인을 계속 촉구하였다. 또한 할론 및 다른 규제물질들에 대한 필수 불가결 사용을 지정하였으며, 과학평가패널 및 기술·경제평가패널에 대해 HCFCs 및 메틸브로마이드의 대체물질들에 대한 기술적 및 경제적 가능성과 환경

적, 과학적, 그리고 경제적인 영향을 평가할 것을 요청하였다. Vienna 협약의 채택 10주년을 기념하여 제 7 차 가입국회의는 오스트리아 정부의 의사에 따라 지난해 11월 Vienna에서 개최되었다. 한편 유럽연합은 그들 독자적으로 Montreal 의정서보다 규제일정을 단축하여 부속서 A의 Group I 및 부속서 B의 Group I에 속하는 CFCs의 경우 전폐 시기를 1년 앞당겨 1995년 1월 1일로, 부속서 C의 Group I에 속하는 HCFCs의 경우 그 전폐시기를 15년 앞당긴 2015년 1월 1일로 설정하였다. 그러나 이들 HCFCs에 대한 선진국들의 전폐 일정이 지금까지의 선례로 보아 또한 2020년 보다 훨씬 단축될 가능성이 높다. Montreal 의정서 가입국인 우리나라는 개도국으로 분류되어 2005년까지 CFCs의 사용을 점차 줄여 나가도록 10년간의 유예기간을 받고 있는데, 부속서 A의 Group I (CFC-11, 12, 113, 114, 115)과 Group II(할론)의 1인당 연간 소비량이 최소 0.3kg으로 제한되며 부속서 B의 물질들에 대해서는 1인당 연간 0.2kg을 초과할 수 없게 되어있다. 1995년 4월 현재 제 2 차 몬트리올의정서 가입국의 수는 우리나라를 비롯하여 총 45개국으로 기본의정서의 가입국 147개국에 훨씬 못미치나 비가입국에

대한 지속적인 경제적 제재조치로 그 수는 계속 늘어날 수 밖에 없을 것이다.

5. CFCs 대체물질

5.1 대체물질의 선정

CFCs 대체물질 개발의 당위성은 CFCs의 우수한 기술적 기능면에서 고려되는 것이 아니라 그들의 성층권 오존층 파괴기능으로부터 인류와 지구생태계를 보존하자는 환경적인 요소에 그 근거를 두고 있다. 따라서 개발되어야 할 신규대체

물질은 궁극적으로 기존 CFCs의 우수한 특성과 장점을 갖춤과 동시에 부가적으로 환경을 파괴하지 않는 환경친화적인 화합물이 되어야 할 것이다. 이러한 대체물질들은 여러 용도별 특성들(표 9)을 기준으로 하여 공통적으로 갖는 이들 기준외에 각각의 용도에 따른 적합성이 배제되지 않도록 선정되어야 한다. 따라서 대체 냉매를 선정할 때는 표면장력이나 열전도도보다 증기압, 증발잠열, 전기열전도, 끓는점, 임계온도 등의 물성이 더욱 중요하게 고려해야 하는 반면, 대체 세정제를 선택할 때는 증기압이나 임계온도 보다

표 9 CFCs의 용도별 특성

특 성 \ 용 도	냉 매	발 포 제	세 정 제	분 사 제
높 은 안전성	무취·무독성 비자극성 불 연 성 비폭발성			
열적·화학적 안전성	<ul style="list-style-type: none"> 작동온도에서 분해되지 않음 윤활유 분해없이 서로 잘 용해 부식성 없음 	<ul style="list-style-type: none"> 반응온도에서 분해되지 않음 발포생성물을 swelling 시키지 않음 중합체와 난용해 	<ul style="list-style-type: none"> 세정온도에서 분해되지 않음 (inhibitor 불필요) 부식성 없음 (플라스틱, 고무) 	<ul style="list-style-type: none"> 압력하에서 분해되지 않음 약제, 첨가제와 반응 없음 부식성 없음
우수한 열역학적 물성	<ul style="list-style-type: none"> 높은 증발잠열 높은 밀도 높은 임계온도 낮은 어는점 상온에서도 저압 액화용이 저온에서 대기압 이상의 압력으로 기화가능 	<ul style="list-style-type: none"> 상온 근처의 끓는점 적당한 증발잠열 적당한 증기압 	<ul style="list-style-type: none"> 적당한 끓는점 높은 증기압 (건조 용이) 높은 밀도 (구석침투 용이) 낮은 증발잠열 (회수용이) 	<ul style="list-style-type: none"> 상온에서 적절한 증기압 적절한 증발잠열
우수한 물리적 성질	<ul style="list-style-type: none"> 높은 전기절연성 높은 열전도도 낮은 점도 	<ul style="list-style-type: none"> 낮은 열전도도 낮은 확산속도 	<ul style="list-style-type: none"> 낮은 점도 (미세부분 세척) 낮은 표면장력 (미세부분 세척) 높은 용해도 (유지, 탄화수소, 알콜, 키톤 등) 	<ul style="list-style-type: none"> 적당한 표면장력

는 표면장력, 점도, 용해력 등의 물성이 더욱 더 중요하게 고려되어야 한다. 이와 같은 관점에서 대체발포제에 있어서는 열전도도와 용해도가, 그리고 대체분사추진제의 경우는 공통적인 안정성 및 화학적 안정성 이외에 증기압이 가장 중요한 선정 요건이 되어야 한다.

5.2 대체물질의 합성

그림 2에서 보여주듯이 CFCs/HCFCs/HFCs 를 합성하기 위한 기초원료는 일반적으로 해수의 전해에 의해 얻어지는 가성소다(NaOH)와 염소(Cl₂), 형석(fluorspar, CaF₂)과 황산(H₂SO₄)으로부터 얻어지는 불화수소(HF) 및 원유로부터 산출되는 탄화수소(hydrocarbon) 등이 포함된다. 이 반응에 사용되는 불화수소의 양은 전세계 불화수소 생산량의 반을 차지한다.

가장 보편화된 CFCs나 HCFCs의 상업적인 생산은 염화탄화수소를 HF(불화수소)와 적당한 촉매하에서 액상 및 기상반응에 의해 이루어진다. 액상반응은 주로 안티모니(Sb⁺⁵) 촉매하에 Swarts법에 의한 할로젠 교환반응으로 이루어지는데 반응온도에 따라 치환되는 불소의 숫자가 결정된다. 액상반응에서는 tar생성 및 촉매의 비활성화가 문제된다. 기상반응은 주로 크롬(Cr⁺³)이나 알루미늄(Al⁺³) 촉매의 존재하에 액상반응보다 높은 온도에서 이루어지나 10기압 정도의 그렇게 높지 않은 압력에서 연속적으로 반응시킬 수 있는 장점을 가지고 있는 반면, 과량의 불산이 요구됨에 따른 생성물과의 공비가 문제시된다. 또한 액상과정에서와 마찬가지로 촉매의 비활성화(coking)가 단점이 된다.

CFCs의 생산에 주로 메탄계 염화탄화수소가 사용되어온 반면, HCFCs와 HFCs 합성의 주된

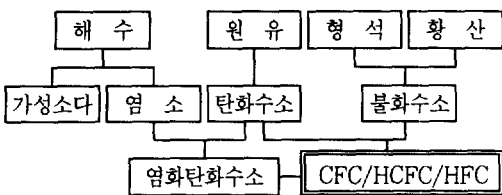
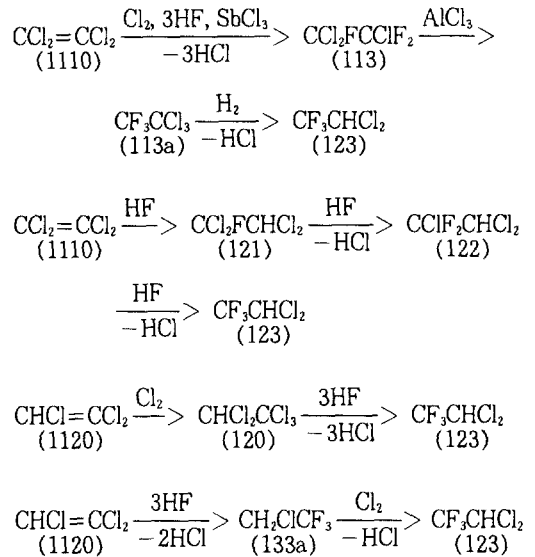


그림 2 불화탄소 제조시의 기본 원료 생성도

기초 원료는 TCE(trichloroethylene), VCM(vinylchloride monomer), TCE(tetrachloroethylene), VC(vinylidene chloride), Methyl Chloroform 등의 에틸렌계 및 에탄계 염화탄화수소가 사용된다. 각 HCFCs 및 HFCs의 합성경로는 한 가지 방법에 국한되지 않고 원료와 중간생성물에 따라 다양하다. 한 예로 여러 경로로 가능한 HCFC-123의 합성법을 그림 3에 나타내었다.

HCFC-123의 합성법⁽¹⁷⁾



제조공정에 있어서 반응기에서 생성된 혼합 반응물은 물세척을 통하여 대부분의 염화수소를 염산으로 회수하고 미량인 NaOH 등의 염기성 용액을 통과시켜 제거한다. 유기 및 불산생성물은 냉각후 충전비에 의해 불산을 회수하는데 이때 유기 생성물은 건조제(silica gel, alumina 등)를 통과하여 수분을 제거시키고 회수한 불산은 다시 반응기로 순환시킨다. CFCs 및 대체물질의 제조공정은 부식성이 강한 불산 및 염산이 포함되는 반응이므로 공정 전반에 걸친 재질의 선정이 중요하며 Nickel을 비롯한 Monel, Hastelloy-C, Inconel 등의 특수합금제들이 사용된다.

CFCs 대체물질을 얻기 위한 일반적인 합성반응은 아래와 같은 경로를 밟게된다.

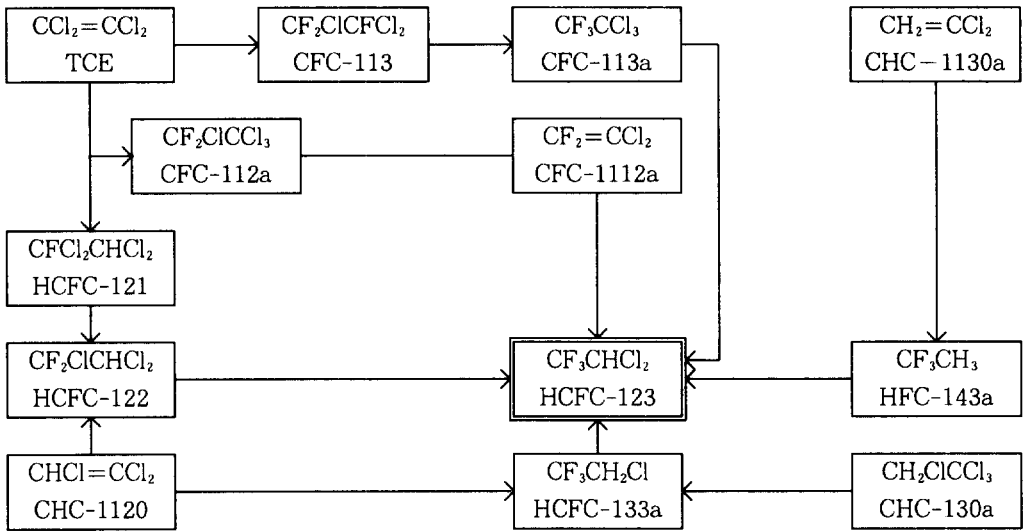
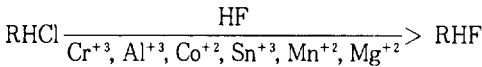


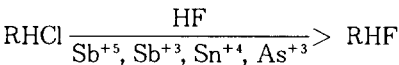
그림 3 HCFC-123의 주요 합성경로

• 할로젠 치환반응(Swartz 반응)

Gas-phase catalytic fluorination :

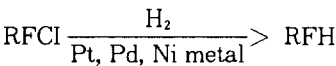


Liquid-phase catalytic fluorination :



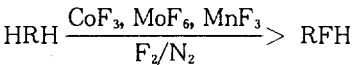
• 수소화 반응

Gas-phase catalytic hydrogenation :



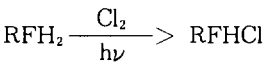
• 불소가스에 의한 직접 불화반응 :

Elemental fluorination



• 염소화 반응

Photolytic chlorination :



5.3 유망한 대체물질

대체물질의 개발은 일차적으로 우수한 특성과

장점으로 다양한 용도에서 유용되어 오던 기존의 불소함유 할로겐화 탄화수소를 좀 더 바람직한 환경친화성 물질로 개조하는 것으로부터 시작하는 것이 바람직하다는 판단은 CFCs 대체물질의 탐색이 본격적으로 시작되면서 구미 각국의 학계, 산업체, 연구소 등에서 일찍이 있어 왔다. 앞에서 설명한 불소원자의 특성을 충분히 이해한다면 이와 같은 판단을 가장 자연스러운 접근 방법으로 받아들여지게 될 것이다. 기존의 CFCs가 긴 대기수명으로 인하여 파괴되지 않은 채 성층권에 축적되어 문제를 야기시킨다는 점을 감안해 볼때 이 물질들의 대기수명을 단축시키는 방안이 강구되어 CFCs의 기본골격에 수소원자를 삽입한 HCFCs(hydrochlorofluorocarbons)나 CFCs로부터 염소원자를 완전히 제거한 HFCs(hydrofluorocarbons)를 최우선 고려 대상에 넣게 된 것이다. 그러나 HCFCs가 CFCs에 비해 월등히 낮은 오존파괴지수를 가지고 있다 하더라도 분자 내에 포함된 염소원자로 인하여 완전한 환경친화적 물질이 될 수 없으므로, Montreal 의정서는 그 개정서에 이들을 경과물질로 간주하여 그 생산과 수요의 단계적 감축 및 전폐일정이 계획되어 있다. HFCs는 오존파괴지수가 0으로 오존파괴의 문제는 해결할 수 있으나 이들의 상대적으

로 긴 대기수명으로 인한 지구 온난화 문제를 완전히 배제할수 없으므로 궁극적인 대체물질이 될 수는 없을 것이나 이 모든 문제들을 해결하는 제 3세대 대체물질의 개발이 쉽게 가능 하리라는 전망은 불투명하다. 따라서 현재 선진국들은 수많은 HFCs의 이성체들 가운데서 가장 환경친화적이며 기존의 우수한 CFCs의 특성을 지닌 물질들을 가연성정도, 독성, 대기수명 등을 기준으로 하여 선정하였다.

탄화수소의 골격을 갖는 HCFCs나 HFCs에 있어서 연소성은 분자내 수소원자의 수에 의해 결정되는데, 일반적으로 메탄계 및 에탄계화합물의 경우 분자내 수소원자의 수가 할로젠원자의 수와 같거나 많을 때 연소성을 나타내며, 프로판 계열의 경우는 분자내 수소원자가 4개 이상일때, 부탄계열의 화합물은 수소원자가 5개 이상일때 연소하는 경향이 있다. 독성은 메탄계열의 경우 불소원자를 전혀 갖지않은 염화탄화수소들이 높으며, 에탄 및 프로판 계열의 경우는 일반적으로 분자내 할로젠원자 중 염소원자의 수가 많아 질수록 증가하는 경향을 보여 HFCs나 염소원자의 수가 적은 HCFCs들이 낮은 독성을 보인다. 대기수명은 메탄계 및 에탄계의 경우 공통적으로

분자내의 할로젠원자 중 불소원자의 수가 많을수록 증가하는 경향을 보인다(CFC-11;50년, CFC-12;102년, CFC-13;640년, CFC-113;85년, CFC-114;300년, CFC-115;1700년)⁽³⁾.

HCFCs나 HFCs는 CFCs의 기본골격에 수소를 첨가하므로써 대기중의 OH 라디칼에 의해 낮은 대기권에서 쉽게 분해되어 대기중에 방출된 물질이 성층권 오존층에 도달하기 전에 비에 의해 흡수되어 다시 지표로 내려오게 되므로 오존 파괴능력이 격감하게 된다. 표 10은 유망한 CFCs 대체물질로 주목받아 온 기존 및 신규 할로젠화 탄화수소들의 대표적 물성을 나타내었다.

5.3.1 냉매용 대체물질

지난 10여년 간에 걸친 CFCs 대체물질에 대한 세계적 탐색활동의 결과 미국의 냉동공조기술 협회(ARTI)는 미환경청과 에너지성의 지원으로 100여개의 단독냉매 및 혼합냉매들에 대한 물성, 안정성 및 환경데이터를 수집, database화 하여 대체냉매의 선정시 유용되고 있다. 미국을 비롯한 선진국의 경우 중·대형건물의 냉방용으로 널리 사용되는 원심식 냉동기에 충전되어온 CFC-11은 현재 HCFC-123으로 대체 되었는데 숫위의 말년에 고환에 악성종양이 나타난다는

표 10 기존 및 신규 대체물질

ASHARE Code	화 학 식	끓는점 (°C)	연소범위 (%)	ODP (CFC-11=1)	GWP (CFC-11=1)	주 용 도
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	-24.1	4.7-16.8	0	0.03	냉매/발포제
HCFC-22	CHClF ₂	-41.4	불 연	0.05	0.34	냉 매
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	- 9.2	7.8-16.8	0.06	0.36	발 포 제
HFC-23	CHF ₃	-84.4	불 연	0	6.0	냉 매
HFC-32	CH ₂ F ₂	-51.7	13.3-29.3	0	0.13	냉 매
HFC-125	CH ₃ CHF ₂	-48.6	불 연	0	0.58	발 포 제
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F	-26.5	불 연	0	0.26	냉 매
HFC-143a	CH ₃ CF ₃	-47.6	6.0-na	0	0.74	냉 매
HCFC-123	CF ₃ CHCl ₂	27.1	불 연	0.02	0.02	냉 매
HCFC-124	CF ₃ CHClF	-12.0	불 연	0.02	0.1	발 포 제
HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	32.1	9.0-15.4	0.1	0.09	발 포 제
HCFC-225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	51.1	불 연	0.01-0.04	n/a	세 정 제
HCFC-225cb	CClF ₂ CF ₂ CHClF	56.1	불 연	0.01-0.04	n/a	세 정 제

PAFT(Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing) I 의 중간보고로 우려되던 독성은 최종적으로 별 문제가 없는 것으로 보고되었으며 지난해 Du Pont사가 그 허용 노출한계를 10ppm에서 30ppm으로 올리면서 안전한 것으로 인식 되었다. 따라서 당분간은 HCFC 중에서 가장 환경친화적인 HCFC-123(ODP;0.02, GWP;0.02)이 원심식 냉동기에 사용될 것으로 전망된다. 그러나 HCFCs의 단계적 폐기를 감안하여 Allied-Signal사는 장기적인 관점에서 HFC-245ca를 원심식 냉동기의 대체물질로 선정하여 미국의 대형냉동기 제작사인 Trane사의 냉동기를 이용하여 실험을 진행중에 있다. 재질에 대한 이 냉매들의 호환성은 우수하여 CFC-11 대신 HCFC-123을 이용할 때나, HCFC-123 대신에 HFC-245ca를 이용할 때도 차이가 없는 것으로 밝혀졌다⁽¹⁸⁾.

선진국의 경우 가정용 냉장고나 자동차의 에어컨용 냉매는 이미 CFC-12로부터 다른 대체냉매로 전환 되었는데 미국은 주로 HFC-134a로 대체된 반면 독일을 비롯한 유럽연합과 중국, 인도 등은 탄화수소계의 냉매를 사용하고 있다. 특히 독일은 현재 냉장고 전생산량의 90%에 탄화수소계 냉매를 사용하는 것으로 알려져 있으며, 그 외의 여러 나라들도 단일 탄화수소(프로판 혹은 부탄 등)나 탄화수소들의 혼합물(프로판/부탄; 프로판/이소부탄 등)을 냉매로 이용하고 있다.

수송차량 및 슈퍼마켓의 냉동용으로 사용해 오던 기존의 R-502(HCFC-22 : CFC-115=50 : 50)에 대한 대체는 여러 냉매 제조회사들에 의해 개발되어 실험되었으며, Du Pont사와 Allied-Signal사는 지난 1993년 말 이미 이들 대체물질에 대한 상용화를 공식화 하였으며 세계적 수송냉동사인 Thermo King사도 그들의 수송용 냉매로 Du Pont사의 대체냉매를 사용할 것을 밝혔다. 개발된 R-502의 대체냉매는 혼합냉매로써 Du Pont사는 HP 62(HFC-125/HFC-143a/HFC-134a;R404A)로 Allied-Signal사는 AZ 50(HFC-125/HFC-143a;R507)로, 그리고 영국의 ICI사는 Klea 60(HFC-32/HFC-125/HFC-134a;R407A)로 각각 명명하였다. 이들

냉매들은 HFC-134a 시스템에 이미 사용되고 있는 폴리올 에스터 기름을 윤활유로 사용하는데 기존의 R-502 시스템에 비해 성능면에서 조금 떨어지는 것으로 알려져 있다.

공조기에 사용 되어온 HCFC-22는 앞으로 미국공조협회(ARI)의 R-22 대체냉매평가프로그램(R-22 AREP)에 의해 효과적으로 대체될 전망으로 있는데, 이 냉매의 조기대체는 새로운 냉매에 대한 적용 기술의 개발과 에너지성의 에너지효율의 표준설정에 의해 좌우될 것으로 예상된다. R-22의 대체냉매로 기존의 설비변경 없이 사용할 drop-in 물질로 혼합냉매를 사용하는 연구가 활발히 진행되어 그 대표적인 혼합냉매로 HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124의 혼합물로 구성된 401C를 들 수 있으나, 혼합물 내의 HCFC의 존재로 기업들은 장기적인 비염소원자의 혼합물을 찾게되었다. 상업용 및 가정용 공조기의 경우 R-22의 대체물질로 Allied-Signal사는 AZ20(R410A, HFC-32/125=50 : 50)을, Du Pont사는 이중혼합물인 SUVA 9100(R-410B, HFC-32/125=45/55)과 삼중혼합물인 SUVA 9000(R-407C, HFC-32/125/134a=23/25/52)을 각각 개발하였다. 공비혼합물 처럼 행동하는 이성분계 혼합물인 R410은 기존의 냉매 취급법이 적용되고 이 냉매 사용의 시스템 효율은 HCFC-22보다 클 것으로 기대되며, 그 증기압은 HCFC-22보다 상당히 높아 HFC-32에 가깝다. 실제로 같은 공조기에 R-22, R-407C, R410A를 각각 넣고 실험한 냉매들의 냉동 능력을 보면 R-22에 비해 R-407C는 0.94-1.05, R-410A는 1.0-1.07의 우수한 성능을 나타낸다⁽¹⁹⁾. 최근에 개발된 여러 생산업체의 대체물질들을 표 11에 정리하였다.

5.3.2 발포용 대체물질

발포용으로 가장 널리 사용되어 오던 CFC-11의 대체물질로 현재 사용되는 물질은 HCFC-123과 HCFC-141b가 있다. 이들은 공히 발포시 성분물질에 대해 반응성이 없으며 적당한 증기압 및 끓는점을 가져 발포후 중합체에 잔류하거나 기포셀의 응집이 발생하는 것을 저지한다. 발포시 단위질량당 가스발생 부피가 중요한 역할을

표 11 개발된 대체냉매들

ASHRAE #	Trade Name	Manufacturer	Components	Replace	Applications
R-409A	FX 56	Elf Atochem	R-22/124/142b	R-12	Retrofit
R-401A, B	MP 39, 66	Du Pont	R-22/152a/124		
R-405A	GHG 12	Indianapolis Refrig. Prod.	R-22/142b/600a		
R-405A	Greencool 12 OZ 12	GU/Greencool OZ Tech.	R-22/152a/142b/c318 R-290/600		
R408A	FX 10	Elf Atochem	R-125/143a/22	R-502	Retrofit
R-404A	FX 70	Elf Atochem	R-125/143a/134a		New/Retrofit
R-507	AZ 50	Allied-Signal	R-125/143a		New/Retrofit
R-402A, B	HP 80, 81	Du Pont	R-125/290/22		Retrofit
R-404A	HP 62	Du Pont	R-125/143a/134a		New/Retrofit
R-407A, B	Klea 60, 61	ICI	R-32/125/134a		New/Retrofit
R-403B	Isceon 69L	Rhone Poulenc	R-290/22/218		Retrofit
—	FX 220	Elf Atochem	R-23/32/134a	R-22	Alternative
R-410A	AZ 20	Allied-Signal	R-32/125		
R-407C	AC 9000	Du Pont	R-32/125/134a		
R-407C	Klea 60, 61	ICI	R-32/125/134a		

하므로 CFC-11과 큰 차이가 나지 않는 이들의 분자량도 무시할 수 없는 요소가 된다. HCFC-123의 경우 urethane 수지에 대한 용해성은 CFC-11 보다 크므로 발포 후 수지의 수축현상이 있고 기체의 열전도도가 약간 높은 결점이 있다. HCFC-141b는 비점이 CFC-11에 비해 약간 높으며 수지에 대한 용해성 및 기체의 열전도도 또한 다소 크고 가연성인 단점이 있다. 미국의 시라큐스사는 미환경청의 연구지원으로 urethane 발포에 사용가능한 CFCs 및 HCFCs를 대체하는 105종의 물질들에 대한 GWP, 분자량, 열전도도 및 끓는점에 대한 각각의 등급을 부여한 후 총괄적인 등급결정을 한 표를 제시하였는데 cyclopentene, 1,4-pentadiene, 2-methyl-1-butene, 3-fluorocyclobutene, 2-pentene 등의 순으로 그 총괄적인 순서가 매겨졌다⁽²⁰⁾. 미국의 디트로이트 대학의 연구팀은 일본의 연구진과 공동으로 할로겐원자를 포함하지 않는 C₅-C₇의 탄화수소와 C₂-C₄의 carboxylic acid esters 등으로 이루어진 혼합물인 AZBs라는 공비혼합물을 개발하였는데⁽²¹⁾ 이 물질은 CFC-11과 유

사한 끓는점을 가지며 열전도도가 낮고 가격이 저렴한 장점을 지닌다. Du Pont사의 'Formacel S'는 HCFC-22를 칭하는데 단기적으로 사용될 전망이며 가능한 장기적 대체발포제로는 Formacel Z-2(HFC-152a)와 Formacel Z-4(HFC-134a)를 꼽고 있다. 프랑스 Elf Atochem사는 HCFC-141b를 대체할 수 있는 4가지의 HFC계열의 대체물질을 소개하였다. HCFC-141b를 대체할 후보물질들의 물성을 표 12-1에 나타내었으며, 현재까지 개발된 Du Pont사의 발포 대체물질들을 여러 용도별로 표 12-2에 수록하였다.

5.3.3 세정용 용제대체물

각국의 세정 대체물질의 개발은 매우 다양하며 미국의 경우 Du Pont사는 HFC 43-10mee라는 decafluoropentane을 'Vertel XF'라는 상품명으로 현재 시판 중인데, 이 물질로부터 서로 다른 4개의 공비혼합물이 유도되어 Vertel XM (HFC 43-10/methanol=94/6), XE(HFC43-10/ethanol=96/4), MCA(HFC 43-10/trans-DCE/stabilizer=61.7/37.8/0.5), SMT(HFC 43-10/trans-DCE/methanol/stabilizer=50.5/

표 12-1 발포용 대체 후보물질들(HFCs)의 특성

발포제 특 성	HCFC-141b	HFC-245ca	HFC-245fa	HFC-245eb	HFC-365mfc
화학적식	CFCl ₂ CH ₃	CF ₂ HCF ₂ CFH ₂	CF ₃ CH ₂ CF ₂ H	CF ₃ CFHCFH ₂	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃
끓는점(°C)	32	25.4	15.3	22.7	40
분자량	117	134	134	134	148
기체열전도도 @40°C(mW/mk)	10.9	13.3	14	16	12.5
밀 도 @20°C(g/ml)	1.23	1.4	1.32	1.38	1.23
오존파괴지수	0.11	0	0	0	0
지구온난화지수	0.16	0.15	0.24	0.12	<0.3
대기수명(년)	9.4	7	8.4	6	7.8
발화점(°C)	none	none	none	none	-25
연소한계 (vol%)	5.8-17.7	8.3-12.8	none	9.6-10.7	LFL : 3.4 HFL : NE

표 12-2 응용분야별 대체 발포제(Du Pont)

기존 발포제	과도기적 발포제	장기적 대체물질	응 용 분 야	폼 형 태
R-12	Formacel S	Formacel Z-4	Food Packing/Service	Polystyrene Sheet
	Hydrocarbons	Formacel Z-2	Art Board & 단열상자	"
	HCFC-142b	Formacel Z-4	Art Board & 단열상자	Polystyrene Plank
	Formacel S	Formacel Z-2	Flotation	"
	Hydrocarbons	Hydrocarbons	Flotation	"
	Hydrocarbons	Hydrocarbons	Packaging	Polyethylene Sheet
R-11	Formacel S	Formacel Z-4	Insulation & Packing	Polyethylene Tubing
	Formacel S highGr.	Formacel Z-2	Food Packing/Service	Polystyrene Sheet
	HCFC-142b	Formacel Z-4	Art Board & 단열상자	Polystyrene Plank
	-	Formacel Z-4	Loose Fill Packaging	Polystyrene Dunnage
	Formacel S	Formacel Z-4	Packaging	Polystyrene Sheet
Hydrocarbons	Hydrocarbons	Hydrocarbons	Insulation & Packing	Polyethylene Tubing
	-	Formacel Z-2	Food Packing/Service	Polystyrene Sheet
		Formacel Z-2	Loose Fill Packaging	Polystyrene Dunnage

43/6/0.5) 등의 이름으로 생산되고 있으며 이들은 이미 미환경청 SNAP의 승인을 받았으므로 장차 기존의 규제대상 세정제들과 HFCs 및 PFCs 세정제를 대체할 것으로 보인다. 이들의 특징은 ODP가 0이며 가연성이 없고 독성과 지구온난화지수가 낮아 가능성 있는 세정대체물질

로 주목받고 있다. 한편 Dow Corning사는 비불소계 단일성분 세정제로 permethylated siloxane 분자들로 연결된 Volatile Methyl Soloxane (VMS)을 개발하여 OS-10, OS-20, OS-30의 상품명을 부여하였다. OS-10의 화학식은 (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, OS-20와 OS-30의 화학식은 각각

$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 의 직쇄형 구조를 갖는다. 이들 VMS는 SNAP의 승인을 득한 정밀세정용 비수계 세정제로 세정능력이 뛰어나고 무취·저독성이며 비휘발성 잔사율은 1ppm 이하로 다용도 세정에 쓰일 수 있다. Hewlett Packard사는 새로운 정밀세정제로 Synergy 3000 CCS라는 heterocyclic alcohol 용제의 Terpene계 세정제를 개발 하였는데, 현재 특허신청 중인 이 세정제는 Rosin Flux, 공작유, 그리스, 왁스 등의 극성이나 비극성 물질들의 효과적인 세정에 유용될 것으로 평가되고 있다. 3M사는 HFE A와 HFE B라는 hydrofluoroethers(1-methoxy-nonafluorobutane 및 1-ethoxy-nonafluorobutane)를 개발 하였는데, 이들의 세정효과는 HFC를 능가하며 물에 대한 안정성이 높고, ODP, GWP, 독성 등이 낮은 우수한 세정제로 판단되나 불소원자의 함유가 많아 가격이 비싸다. 이태리의 Ausimonte사의 연구개발센터는 수소를 포함하는 불소계 폴리에테르 계열의 화학적으로 안정한 세정제를 개발하였으며, 일본의 Ashahi Glass는 CFC-113의 drop-in 대체물질인 정밀세정용 용제로 HCFC-225ca/225cb 혼합물을 Ashahikin (AK)-225라는 상품명으로 내어 놓았는데, 실험 결과 AK-225는 단독으로 혹은 알콜과의 혼합내로 CFC-113, HCFC-141b 및 PFCs를 대체할 수 있는 것으로 판명되

었다. 그러나 AK-225는 HCFC를 주원료로 포함하므로 선진국의 경우 2015년 까지만 생산이 가능한 단기 대체품이다. 표 13은 현재의 많은 대체 세정제들의 구성 성분인 HCFC-225ca와 HCFC-225cb의 대표적 물성을 CFC-113과 함께 나타내었다.

5.4.4 분사추진용 대체물질

지금까지 의뢰제는 CFC-12/ethylene oxide (88/12)의 혼합물을 의료용 분사제로 사용해 왔으나 미국의 Great Lakes Chemical사가 할론의 대체 전역방출 소화약제로 개발한 HFC-227ea로 대체할 수 있다고 발표한 후 많은 다른 물질과의 호환성등이 연구되어 왔으며 현재로는 유망한 대체품으로 보인다. 이밖에 Du Pont사에서는 Dymel A(dimethyl ether), Dymel 152a(HFC-152a), Dymel 134a(HFC-134a) 및 Dymel 134ap(high purity HFC-134a) 등의 기존 물질들에 대해 의료·약재용 및 미용제의 분사제로 사용할 수 있다고 밝혔다.

6. CFCs 대체물질의 생산현황

6.1 국외의 생산현황

세계 선진 각국의 기존 CFCs 생산업체들을 중심으로 1970년대 말부터 구체화된 대체물질의 개발계획은 금년 1월부터 CFCs의 생산과 소비가 전폐되는 일정에 맞추어 조정되며 지난 5년

표 13 CFC-113 및 HFC-225ca, HFC-25cb의 물성

물 성	CFC-113 CClF ₂ CCl ₂ F	HCFC-225ca CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	HCFC-225cb CClF ₂ CF ₂ CHClF
끓는점(°C)	47.6	51.1	56.1
어는점(°C)	-35	-94	-97
밀 도(25°C, g/cm ³)	1.57	1.56	1.55
증기압(25°C, kgf/cm ²)	275mmHg, 20°C	0.237	0.187
표면장력(25°C, dyne/cm)	17.3	15.8	16.7
점 도(25°C, cP)	0.68	0.58	0.60
Kauri-Butanol 값(mL)	31	34	30
증발속도(CCl ₄ =100)	170	46	38
인화성	불연	불연	부연
오존파괴지수	0.8	0.01-0.04	0.01-0.04

간 신규 대체물질의 생산을 위주로 하여 이루어져 왔다. 이미 개발되어 상품화된 기존 대체물질들인 HFC-152a, HCFC-142b 및 HCFC-22를 제외하고 가장 먼저 상업화되고 있는 대체물질들은 1990년 10월 영국의 ICI회사에서 최초로 상업 생산한 HFC-134a를 비롯하여, HCFC-141b 및 HCFC-123들로 Du Point, ICI, Allied-Signal, Atochem, Akzo, Montefluos, Hoechst, Daikn, Asahi Glass, Showa Denko 등에 의해 생산되거나 계획되고 있다. 미국의 Du Pont사는 지난 1990년까지 연구개발비로 투자한 2억 4천만불 이외에 2000년까지 약 10억불을 대체물질의 개발 및 상업화에 추가할 계획이며, ICI 및 Atochem은 이미 연구개발비에 각각 1억 7천만불, 1억 4천만불 씩을 투자한 것으로 알려져 있다. 제 3세대 CFCs 대체물질 개발의 경우 미국은 제 1 단계로 1988년부터 3년에 걸쳐 80만 달러를 투자하여 미환경청과 미전력공사의 주도로 클렘슨 대학과 테네시 대학에서 프로판 및 부탄 계열의 HFCs와 불화에테르를 합성, 그들의 물성을 측정하였고, 1992부터 2년간 제 2 단계 사업으로 24만 달러를 투입하여 이들 물질의 혼합물에 대한 연구를 수행하였다. 일본의 경우 정부의 신에너지·산업기술종합개발기구(NEDO)의 주도하에 10개의 CFCs 관련 사업체들로 연구인력을 지원받는 '지구환경산업기술연구원'이라는 컨소시엄을 결성하여 통산성과 공동연구로 지난 1990년부터 5년간 약 56억엔을 투자하여 제 1 단계로 신세대 압축식 열펌프용 냉매개발연구를 완료하였으며, 제 2 단계로 65억엔을 투입하여 지난 1994년부터 2002년까지 신세대 대체물질개발을 시도하고 있다. 각 기업의 CFCs 대체물질 개발 및 생산계획이나 생산규모등에 관한 사항은 잘알려져 있지 않으나 향후 2000년까지 소요될 시설비용은 전 세계적으로 적어도 40억불은 될 것으로 예상되고 있다. 표 14는 세계 각국의 CFCs 대체물질 공업화 현황을 나타내고 있다.

6.2 우리나라의 개발 현황

우리나라의 CFCs 대체물질 개발은 지난

1990년 9월 한국과학기술연구원 내에 'CFC 대체기술센터'를 설립하면서 본격화 되어 1991년 특정연구개발과제로 시작되었다. 이 센터의 설립 목적이 CFCs 대체물질의 개발 및 이의 합리적인 이용기술의 개발을 통하여 관련산업에 기술을 지원하고 보급함으로써 오존층 보호를 위한 국제기구의 협약인 몬트리올 의정서를 준수하고 우리나라 산업의 지속적인 발전에 기여하는데 있는 만큼 이 센터에서는 CFCs 대체물질개발을 비롯하여 회수·분해기술, 이용기술, 측정 및 특성평가기술의 개발을 주요 연구개발분야로 두고 있다. 지난해 말로 끝난 제 1 단계 사업기간(1991-1995)동안 CFC대체기술센터는 한국신화와 및 울산화학의 공동참여로 HCFC-141b/142b를 비롯한 123/124/125의 개발 및 HFC-134a/152a/32의 개발을 끝내고 현재 품목별로 상용공장 기본설계를 완료했거나 파일럿 플랜트 시험을 가동중에 있으며, 총 74억원의 연구비를 지원받는 제 2 단계 사업기간(1996-1999) 동안 제 3세대 대체물질개발을 비롯한 열펌프용 혼합냉매의 개발, CFC 분해기술 개발 등의 연구를 수행할 계획이다. 이들 제 3세대 대체물질의 개발대상은 불소계화합물로는 HFC 계열, PFC 계열, CF₃I, f-amine 등이 그리고 비불소계화합물로는 탄화수소계 등으로 계획되어 있다. 이 밖에 국내 기업들의 개발현황을 보면 삼성전자와 한국폴리올이 1994년 비불소계화합물인 사이클로펜탄을 발포제로 하는 냉장고용 폴리우레탄 발포시스템을 개발하였으며, 이수화학이 1994년 비불소계인 탄화수소계열의 대체세정제를 개발하였다. 앞에서 지적했듯이 현재 세계적으로 상업화되고 있는 CFCs 대체물질들은 이상적인 대체물질이라 보기 힘들므로 궁극적으로는 이상적인 대체물질을 개발하는 장기적인 제 3세대 대체물질개발이 중요하며 여기에는 냉매, 발포제, 분사제, 세정제를 비롯한 할론대체품들이 포함된다.

7. 결 론

근래에 이르러 환경오염과 파괴문제는 이제 더 이상 한 국지적인 지역이나 국가의 단편화된 관

표 14 CFCs 대체물질의 공업화 현황

제조회사	대체물질	공장위치	공장규모 (Mt/yr)	투자비 기타	건설 년도
Du pont	HCFC-123	Maitland, ONT, Canada	2,000		1990
	HFC-134a	Ponca City, OK, USA	2,000		1990
	HFC-134a	Dordrecht, Nethelans			1994
	HFC-134a/HCFC-124	Corpus Christ, TX, USA	32,400	\$ 30 million	1993
	HFC-134a/HCFC-124	Chiba, Japan(Mutui-Du Pont)	6,600		1992
	HFC-125	Deepwater, NJ, USA	7,000(32,000)	\$ 70 million	1992
	HFC-143a	Corpus Christi, TX, USA	pilot		1994
	HFC-32	Wilmington, DE, USA	multi-ton pilot		1991
	HFC-32	Deepwater, DE, USA	pilot		1992
	HFC-32	Ponca City, OK, USA	pilot		1994
	HFC-152a	Corpus Christi, TX, USA	13,000		
	Dimethyl ether	Humberside, UK	15,000	\$ 20 million	1993
Allied Signal	HCFC-141b	Geismar, LA, USA		\$ 50 million	1992
	HCFC-141b	El Segundo, CA, USA	9,000	CFC-113 plant	1992
	HFC-134a	Kashima, Japan	50-60		1990
	HFC-134a	Baton, NY, USA	9,000(20,000)	\$ 40 million	1994
	HFC-32	Baton, NY, USA	semi-commercial		1992
	HFC-32	Buffaio, NY, USA	semi-commercial		1994
	HFC-125	Buffaio, NY, USA	semi-commercial		1994
Great Lakes	HFC-227ea				
WFO	CF ₃ J	Tennessee, USA	batch 100lb/8hr 1,000-2,000		1995 future
PS	CF ₃ J	Oklahoma, USA	50-500lb/day		1995
Elf Atochem	HFC-134a	Pierre Benite, France	9,000		1992
	HFC-134a	Calvert City, KY, USA	18,000	\$ 100 million	1995
	HCFC-141b/142b	Pierre Benite, France	40,000	\$ 88 million	1992
	HCFC-141b/142b	Calvert City, KY, USA	50,000	\$ 30 million	1991
	HFC-32		multi ton pilot		1993
ICI	HFC-134a	Runcom, Cheshire, UK	3,000	\$ 59 million	1991
	HFC-134a	St. Gabriel, LA, USA	10,000(20,000)	\$ 146 million	1993
	HFC-134a	Mihara, Japan(Teijin)	5,000	\$ 127 million	1993
	HCFC-123	Runcom, Cheshire, UK	pilot		
	HFC-32	Widnes, Cheshire, UK	1,000	\$ 7 million	1992
Rhone Poulenc	HCFC-22	Avonmouth, UK	8,000	\$ 5 million	1991
	HFC-134a	Avonmouth, UK	Commercial		1993
Hoechst	HFC-134a	Frankfurt, Germany	10,000	CFC-12plant	
	HCFC-123			\$ 72 million	1993
	HFC-227ea	Tarragona, Spain	1,000		1995

표 14 계 속

제 조 회 사	대 체 물 질	공 장 위 치	공 장 규 모 (Mt/yr)	투 자 비 기 타	건 설 년 도
Bayer	HFC-356	Leverkusen, USA			
Solvay	HCFC-123	Tavaux, France	1,000		1992
	HCFC-142b	Tavaux, France	4,000		1992
	HFC-152a		multi-ton pilot		1996
Montefluos	HFC-134a	Porto Marghera, Italy	2,500	L 20,000M	1991
	HCFC-123	Porto Marghera, Italy	2,500	L 60,000M	1991
	HCFC-141b	Thorofare, NJ, USA	2,200		1991
Akzo	HFC-141b	Weert, Netherland			
HKSH & UC	HFC-134a	Pohang & Ulsan, Korea	10,000		1997
	HFC-125		5,000		1998
	HFC-152a		5,000		2000
	HFC-32		5,000		1998
	HFC-143a		5,000		2002
Daikin	HFC-134a	Kashima, Japan	5,000	\$ 31 million	1991
	HCFC-123				
	HCFC-141b				
Showa Denko	HFC-134a	Kashima, Japan	5,000		1992
Central Glass	HCFC-141b	Kashima, Japan	5,000	CFC-113 plant	1993
Asahi Glass	HCFC-141b/142b	Chiba, Japan	2,000/2,000	CFC swing	1992
	HCFC-225ca/cb	Chiba, Japan	2,000		
	HFC-134a	Kashima, Japan	5,000		
	HCFC-123	Kashima, Japan	800		

주) WFO : West Florida Ordance ICI : Imperial Chemical Industries PS : Pacific Scientific Co.

심의 대상이 아니다. 지구환경 문제는 범세계적인 쟁점의 대상인 동시에 다국적 기업의 생태에서 자국의 정치적·경제적 우위를 획득할 수 있는 관건으로 대두되었다. 따라서 지구환경과 생태계를 보존하려는 인류의 공통된 의지는 최초의 국제환경협약인 몬트리올 의정서를 채택케 하였으며 지난 5여년의 기간 동안 이 의정서는 단계적 수정을 거치며 새로운 국제환경 질서를 확립하여 왔다. 이러한 국제적 추세는 인류의 공동의 지인 지구환경의 보존에 소극적인 국가나 기업은 앞으로 그것에 상응하는 불이익을 감수할 수 밖에 없는 상황에 놓이게 될 것이며 국제사회에서

낙오되는 불행 을 맞을 것으로 보인다.

CFCs가 지난 60여년간 인류 문명사회의 산업 발전과 인류복지의 향상에 이바지해 왔듯이 환경 친화적인 이들의 대체물질 또한 21세기 복지사회의 새로운 산업기술의 동반자로 활약할 것임으로 효과적인 대체물질과 기술의 개발은 국가의 경쟁력을 강화하는 요소가 될 것이다. 향후 지속적인 우리나라의 산업 전반에 걸친 균형있는 발전을 위해선 지금까지 선진국에서 개발해온 대체물질 뿐만 아니라 독자적인 물질의 개발이 요구되며 지금까지 개발된 국내 기술의 시기적절한 상업생산체제의 구축이 필수적이다. 특히 개도국의 유

예기간에 대한 일정 단축의 가능성이 높으며, CFCs 대체물질 기술제공국으로 분류된 우리나라가 개도국에 분류되어 있는 것에 대한 선진국들의 반발로 인한 우리나라의 CFCs 및 할론의 전폐일정이 유동적인데 대한 대책도 마련되어야 할 것이다. 무엇보다도 CFCs 대체물질 개발은 다른 산업분야의 선진국 기술우위로부터 벗어날 수 있는 좋은 기회이므로 세계조류에 편승한 정보습득, 정보분석에 의한 유망한 물질 선정, 물질개발 및 이용기술에서부터 상업생산에 이르기까지의 전과정을 체계적으로 단시일 내에 수행할 수 있는 지속적이고 효과적인 연구공조체제의 가동이 중요하다.

참 고 문 헌

1. Farman, J. C., Gardiner, B. G., and Shanklin, J. D., 1985, "Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_x/NO_x Interaction", *Nature*, Vol. 315, pp. 207-210.
2. Waston. R. T., Prather. M. J., and Kurylo. M. J., 1988, *NASA Ref. Publ.* p. 1208.
3. Solomon, S., and Wuebbles, D., 1994, "ODPs, GWPs, and Future Chlorine/Bromine Loading," *Scientific Assessment of Ozone Depletion*, pp. 13.1-13.6.
4. Laxis, A., Hansen, J., Lee, P., Mitchell, T. and Lebedeff, S., 1981, *Geophys. Res. Lett* Vol. 8, p. 1035.
5. Midgley, T. Jr., and Henne, A. L., 1930, "Organic Fluorides as Refrigerants", *Ind. & Eng. Chem.* Vol. 22, pp. 542-545.
6. Powell, R. L., and Steven, J. H., 1994, *Organofluorine Chemistry*(Bank, R. E., Smart, B. E., and Tatlow, J. C., Eds.), Plenum Press, New York and London, p. 620.
7. UNEP, 1991, "Report of the Secretariat on the Reporting of Data by the Parties in Accordance with Article of the Montreal Protocol", UNEP/Ozl.Pro. 3/5.
8. Swarts, F., 1892, *Bull. Acad. Roy. Belgique.*, Vol. 24, p. 309. Barbour, A. K., Belf, L. J., and Buxton, M. W., 1963, *Advanced Fluorine Chemistry*, Vol. 3, p. 181.
9. Powell, R. L., 1995, *Chemistry of Organic Fluorin Compounds II*(Hudlicky, M., and Pavlath, A. E., Eds.), ACS, Washington, D. C., p. 1091.
10. Shea, C. P., 1988, "Protecting Life on Earth: Steps to Save the Ozone Layer", *Worldwatch Paper* 87.
11. Watson, R. T., 1991, "Ozone Depletion", *Draft Paper in the 3rd Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*, Nairobi, June.
12. Zurer, P. S., 1995, "NASA Cultivating Basic Tech. for Supersonic Passenger Aircraft", *C & EN.*, pp. 10-16.
13. Lovelock, J. E., 1971, "Atmosphric Fluorine Compounds as Indication of Air Movements," *Nature*, Vol. 230, p. 379.
14. Rowland, F. S., and Molina, M. J., 1974, "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes; Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone", *Nature*, Vol. 249, pp. 810-812.
15. 정오진, 1995, "환경화학", 자유아카데미, 서울, p.203.
16. 정오진, 1995, "환경화학", 자유아카데미, 서울, p. 209.
17. (1) Miller, W. T. Jr., Fager, E. W., and Griswald, P. H., 1950, "The Rearrangement of Chlorofluorocarbons by Aluminum Chloride", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, pp. 705-707.
(2) McBee, E. T. et al., 1947, "Fluorinated Derivatives of Ethane", *Ind. & Eng. Chem.*, Vol. 39, pp. 409-412.

- (3) Feiring, A. E., 1981, "TaF₅ and NBF₃ as Fluorinated Catalysts", USP 4, 258,225(Du Pont).
- (4) Firth, R. A., and Foll, G. E., 1973, "Process for Producing Fluorinated Halocarbons", USP 3,755,477(ICI).
- (5) Sweeney, R. F., and Peterson, J. O., 1977, "Preparation of CF₃CHCl₂", USP 4,060,469(Allied Chemical).
18. Doerr, R. G., and Waite, T. D., 1995, International CFC & Halon Alternatives Conference Proceeding, pp. 159-168.
19. Murphy, F. T. et al., 1995, International CFC & Halon Alternatives Conference Pro-ceedeing, pp. 31-40.
20. Howard, P. H. et al., 1995, Intenational CFC 4 Halon Alternatives Conference Proceedings, pp. 417-427.
21. Ashida, K., and Morimoto, K., 1995, International CFC 4 Halon Alternatives Conference Proceeding, pp. 438-447.